

Prévention des risques chimiques et biologiques

# Études et recherches

RAPPORT R-933



**Mesure de l'efficacité des gants de protection  
contre les nanoparticules dans des conditions  
simulant leur utilisation en milieu de travail**

*Ludwig Vinches  
Mohamed Zemzem  
Stéphane Hallé  
Caroline Peyrot  
Kevin J. Wilkinson  
Nathalie Tufenkji*



Solidement implanté au Québec depuis 1980, l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) est un organisme de recherche scientifique reconnu internationalement pour la qualité de ses travaux.

## NOS RECHERCHES *travaillent pour vous !*

### Mission

Contribuer, par la recherche, à la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles ainsi qu'à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes;

Assurer la diffusion des connaissances et jouer un rôle de référence scientifique et d'expertise;

Offrir les services de laboratoires et l'expertise nécessaires à l'action du réseau public de prévention en santé et en sécurité du travail.

*Doté d'un conseil d'administration paritaire où siègent en nombre égal des représentants des employeurs et des travailleurs, l'IRSST est financé par la Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail.*

### Pour en savoir plus

Visitez notre site Web ! Vous y trouverez une information complète et à jour. De plus, toutes les publications éditées par l'IRSST peuvent être téléchargées gratuitement. [www.irsst.qc.ca](http://www.irsst.qc.ca)

Pour connaître l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement au magazine *Prévention au travail*, publié conjointement par l'Institut et la CNESST. Abonnement : <https://abonnement.lacsst.com/prevention>

### Dépôt légal

Bibliothèque et Archives nationales du Québec  
2016  
ISBN : 978-2-89631-891-9 (PDF)  
ISSN : 0820-8395

IRSST - Direction des communications  
et de la valorisation de la recherche  
505, boul. De Maisonneuve Ouest  
Montréal (Québec)  
H3A 3C2  
Téléphone : 514 288-1551  
[publications@irsst.qc.ca](mailto:publications@irsst.qc.ca)  
[www.irsst.qc.ca](http://www.irsst.qc.ca)  
© Institut de recherche Robert-Sauvé  
en santé et en sécurité du travail,  
Août 2016

Prévention des risques chimiques et biologiques

# Études et recherches

RAPPORT R-933

## Mesure de l'efficacité des gants de protection contre les nanoparticules dans des conditions simulant leur utilisation en milieu de travail

### Avis de non-responsabilité

L'IRSST ne donne aucune garantie relative à l'exactitude, la fiabilité ou le caractère exhaustif de l'information contenue dans ce document. En aucun cas l'IRSST ne saurait être tenu responsable pour tout dommage corporel, moral ou matériel résultant de l'utilisation de cette information.

Notez que les contenus des documents sont protégés par les législations canadiennes applicables en matière de propriété intellectuelle.

*Ludwig Vinches<sup>1</sup>, Mohamed Zemzem<sup>1</sup>, Stéphane Hallé<sup>1</sup>,  
Caroline Peyrot<sup>2</sup>, Kevin J. Wilkinson<sup>2</sup>  
Nathalie Tufenkij<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup>École de technologie supérieure*

*<sup>2</sup>Université de Montréal*

*<sup>3</sup>Université McGill*

Cliquez recherche  
[www.irsst.qc.ca](http://www.irsst.qc.ca)



Cette publication est disponible  
en version PDF  
sur le site Web de l'IRSST.

## ÉVALUATION PAR DES PAIRS

Conformément aux politiques de l'IRSST, les résultats des travaux de recherche publiés dans ce document ont fait l'objet d'une évaluation par des pairs.

## REMERCIEMENTS

La réalisation de ce projet n'aurait pu aboutir sans la participation de nombreux intervenants, que les auteurs souhaitent remercier : Nidal Boutrigue et Aoued Belhadj, stagiaires à l'École de technologie supérieure (ÉTS); Laura Lemarchand, stagiaire à l'Université de Montréal; Mehdi Ben Salah, étudiant au doctorat à l'ÉTS; Kerwin Wong, étudiant au doctorat à l'Université McGill; Zeinab Hosseini, stagiaire postdoctorale à l'Université McGill; Karine Inaekyan, associée de recherche au Département de génie mécanique de l'ÉTS; Ranjan Roy, technicien de laboratoire à l'Université McGill; Madjid Hadioui, associé de recherche au Département de chimie de l'Université de Montréal; Michel Drouin et Éric Marcoux, ingénieurs à l'ÉTS et Patrick Blouin, technicien au Département de génie mécanique de l'ÉTS.



## SOMMAIRE

L'emploi croissant des nanoparticules manufacturées dans l'industrie et les laboratoires conduit inévitablement à une augmentation de l'exposition des travailleurs aux nanomatériaux. Si en laboratoire les nanoparticules sont manipulées principalement dans des espaces confinés, il en est tout autrement dans les secteurs industriels de fabrication, de transformation et de manutention de ces produits. Dans ces circonstances, la stratégie de maîtrise des risques passe par le port d'équipements de protection adaptés. Bien que de nombreuses études aient été réalisées sur les équipements de protection respiratoire (masques jetables et intégraux), encore trop peu sont menées sur la protection cutanée et en particulier sur les gants. De plus, les quelques résultats issus de la littérature sont souvent contradictoires.

Cette étude s'est articulée autour de trois grandes parties correspondant aux objectifs définis en début de projet. Tout d'abord, il a permis de concevoir un banc d'essai pouvant appliquer des déformations triaxiales dynamiques sur les gants de protection, simulant leur utilisation en milieu de travail. En parallèle, un protocole d'échantillonnage rigoureux a été développé afin de minimiser les contaminations éventuelles. Les mesures des concentrations en nanoparticules dans la solution d'échantillonnage ont été réalisées par spectrométrie de masse, une technique ayant des limites de détection inférieures à une partie par milliard (ppb). La deuxième grande partie du projet a été consacrée à l'acquisition de connaissances sur les mécanismes de pénétration et la cinétique de transport des nanoparticules à travers les matériaux de gants. Plusieurs phénomènes mécaniques ou physico-chimiques ont été reconnus comme étant responsables de la perte d'intégrité des échantillons, favorisant ainsi le passage des nanoparticules.

Enfin, à la suite des résultats obtenus précédemment, la dernière partie contient les recommandations émises quant au choix des gants de protection en cas de risque d'exposition aux nanoparticules.

Cinq modèles de gants et cinq types de nanoparticules manufacturées ont été sélectionnés pour ce projet. Les gants retenus étaient parmi les plus utilisés dans l'industrie et les laboratoires. Il y avait trois modèles de gants en nitrile de différentes épaisseurs, un modèle en latex et un modèle en néoprène. Deux solutions de nanoparticules d'or, une d'argent, une de dioxyde de silice et une de nanocellulose cristalline ont été étudiées. Sur les cinq modèles de gants, trois d'entre eux ont montré une efficacité satisfaisante contre les nanoparticules utilisées. Cependant, il y a deux modèles en nitrile qui ont présenté une efficacité médiocre, l'un d'entre eux devant même être déconseillé lors de la manipulation de nanoparticules en solution aqueuse.

Au regard de ces résultats, il est important de poursuivre cet effort de recherche. Certains paramètres extrinsèques aux matériaux, facilitant le passage des nanoparticules, ont été déterminés et étudiés. Cependant, des travaux futurs seront absolument nécessaires pour définir précisément le rôle des nanoparticules et en particulier l'effet de certains paramètres inhérents comme leur forme, leur charge ou encore leur fonctionnalisation. De plus, une collaboration plus étroite devra être établie avec les manufacturiers de gants pour proposer des matériaux de gants alternatifs offrant une protection accrue contre les nanoparticules.





## TABLE DES MATIÈRES

<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>I</b>
<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>III</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> .....	<b>V</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	<b>IX</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	<b>XI</b>
<b>1. INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Problématique liée à la santé et à la sécurité du travail</b> .....	<b>1</b>
1.1.1 Les nanomatériaux en milieu de travail .....	1
1.1.2 Nanotoxicité des particules étudiées .....	2
1.1.3 La peau : dernier rempart contre les nanoparticules? .....	3
<b>1.2 État des connaissances</b> .....	<b>3</b>
<b>1.3 Objectifs spécifiques et originalité de la recherche</b> .....	<b>4</b>
<b>2. MÉTHODOLOGIE</b> .....	<b>7</b>
<b>2.1 Matériaux</b> .....	<b>7</b>
2.1.1 Nanoparticules en solution.....	7
2.1.2 Matériaux des gants .....	8
<b>2.2 Les techniques de détection et de caractérisation des nanoparticules en suspension ou en solution d'échantillonnage</b> .....	<b>8</b>
2.2.1 Spectrométrie de masse couplée à un plasma induit.....	8
2.2.2 Spectrométrie d'émission optique à plasma induit par haute fréquence.....	9
2.2.3 Spectroscopie par diffusion de la lumière.....	9
2.2.4 Microscopie par diffusion de la lumière au laser.....	9
2.2.5 Microscopie électronique en transmission.....	9
2.2.6 Analyse par ultracentrifugation analytique.....	10
2.2.7 Thermogravimétrie .....	10
<b>2.3 Les techniques de caractérisation des matériaux de gants</b> .....	<b>10</b>
2.3.1 Machine de traction.....	11
2.3.2 Microscopie électronique à balayage.....	11
2.3.3 Spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X.....	11
2.3.4 Mesure de l'allongement dynamique.....	11

2.3.5	Mesure de l'énergie de déformation .....	12
2.3.6	Diffraction des rayons X.....	12
<b>2.4</b>	<b>Protocole expérimental.....</b>	<b>12</b>
2.4.1	Montage expérimental .....	13
2.4.2	Préparation de la solution d'échantillonnage.....	14
2.4.3	Protocole expérimental et d'échantillonnage.....	14
2.4.4	Évaluation des pertes lors de l'échantillonnage.....	15
<b>3.</b>	<b>RÉSULTATS.....</b>	<b>17</b>
<b>3.1</b>	<b>Les solutions de nanoparticules .....</b>	<b>17</b>
3.1.1	Caractérisation des solutions de nanoparticules .....	17
3.1.2	Évaluation de la stabilité des nanoparticules dans la solution physiologique .....	20
<b>3.2</b>	<b>Les matériaux de gants.....</b>	<b>22</b>
3.2.1	Caractérisations mécaniques.....	22
3.2.2	Caractérisations chimiques .....	24
3.2.3	Caractérisations surfaciques.....	25
<b>3.3</b>	<b>Tests de pénétration des nanoparticules et coefficients de perte.....</b>	<b>28</b>
3.3.1	Coefficients de perte .....	28
3.3.2	Pénétration de nAu.....	28
3.3.3	Pénétration de nAg.....	30
3.3.4	Pénétration de nSiO <sub>2</sub> .....	30
3.3.5	Pénétration des NCC.....	31
<b>3.4</b>	<b>Effets des solutions de nanoparticules et de la solution physiologique sur les matériaux de gants : Allongement dynamique.....</b>	<b>31</b>
<b>3.5</b>	<b>Effets des déformations mécaniques sur les matériaux de gants.....</b>	<b>38</b>
3.5.1	Énergie de déformation.....	38
3.5.2	Modification des propriétés de surface .....	40
3.5.3	Variation du taux de cristallinité.....	42
<b>3.6</b>	<b>Effets combinés des sollicitations mécaniques et des solutions de nanoparticules sur les matériaux de gants .....</b>	<b>43</b>
<b>4.</b>	<b>DISCUSSION.....</b>	<b>47</b>
<b>4.1</b>	<b>Choix des matériaux, méthode d'analyse et protocole d'échantillonnage.....</b>	<b>47</b>
<b>4.2</b>	<b>Pénétration des nanoparticules : efficacité des gants de protection.....</b>	<b>49</b>
<b>4.3</b>	<b>Phénomènes mécaniques et physico-chimiques facilitant le passage des nanoparticules .....</b>	<b>50</b>

<b>4.4</b>	<b>Poursuite et ouverture vers d'autres types de recherches .....</b>	<b>52</b>
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONS, PERSPECTIVES ET RECOMMANDATIONS .....</b>	<b>55</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>59</b>



## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Caractéristiques physico-chimiques des suspensions de nanoparticules données par les fournisseurs (N/D : non disponible).....	7
Tableau 2. Valeurs moyennes du diamètre hydrodynamique et du potentiel zêta des solutions de nanoparticules (N/D : non disponible).....	19
Tableau 3. Mesure de la distribution de la taille, de l'index de polydispersité (PDI) et du nombre de particules par mL d'échantillon de nAu-50 dans la solution physiologique, en fonction du temps ( $M \pm ET$ , n=3).....	21
Tableau 4. Mesure de la distribution de la taille, de l'index de polydispersité (PDI) et du nombre de particules par mL des échantillons de nAg dans la solution physiologique en fonction du temps ( $M \pm ET$ , n=3).....	21
Tableau 5. Contrainte et élongation à la rupture pour chaque matériau de gants soumis à une sollicitation uniaxiale ( $M \pm ET$ , n=10).....	23
Tableau 6. Valeurs moyennes de la force et de déplacement à la rupture pour chaque matériau de gants soumis à une déformation triaxiale ( $M \pm ET$ , n=5).....	24
Tableau 7. Concentrations massiques de silicium présent sur la face interne des matériaux de gants ( $M \pm ET$ , n=3) (N/D : Non détectable).....	24
Tableau 8. Concentration en ng/L d'or et d'argent mesurée dans la solution physiologique après 3 h ou 200 h d'immersion des matériaux.....	25
Tableau 9 – Coefficients de perte (%) évalués pour les cinq types de nanoparticules (N/D : non disponible).....	28
Tableau 10 – Concentration en or ( $\mu\text{g/L}$ ) mesurée dans la solution d'échantillonnage après les tests de pénétration avec nAu-5 et les modèles nitrile 1 et nitrile 3.....	29
Tableau 11 - Concentration en or ( $\mu\text{g/L}$ ) mesurée dans la solution d'échantillonnage après les tests de pénétration avec nAu-5 et le modèle nitrile 1 provenant de différentes boîtes et différents lots de fabrication.....	30
Tableau 12 – Concentration en or ( $\mu\text{g/L}$ ) mesurée dans la solution d'échantillonnage après les tests de pénétration avec nAu-50 et le nitrile 3.....	30

Tableau 13 – Concentration ( $\mu\text{g/L}$ ) de chrome mesurée dans la solution d'échantillonnage des blancs selon les différents modèles de gants ( $M \pm ET$ , $n=3$ ). .....	31
Tableau 14 – Concentration ( $\mu\text{g/L}$ ) de chrome mesurée dans la solution d'échantillonnage des tests selon les différents modèles de gants ( $M \pm ET$ , $n=3$ ).....	31
Tableau 15 – Valeurs des allongements après 3 h et des allongements maximaux pour les cinq matériaux dans les quatre solutions de nanoparticules ( $M \pm ET$ ).....	33
Tableau 16 – Valeurs des allongements après 3 h et des allongements maximaux pour les cinq matériaux dans l'eau MilliQ ( $M \pm ET$ ). .....	34
Tableau 17 – Comparaison des valeurs d'allongements maximaux pour les cinq matériaux dans la solution physiologique pH 6 et l'eau MilliQ ( $M \pm ET$ ).....	36
Tableau 18 – Coefficients de diffusion calculés pour chaque matériau dans les solutions de nanoparticules ( $M \pm ET$ ) (N/D : non disponible). .....	38
Tableau 19 – Efficacité des cinq modèles de gants de protection contre les cinq types de nanoparticules en solution aqueuse (N/D : non disponible). 56	

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 – Comparaison du marché mondial des nanotechnologies entre 2009 et 2015 (tirée de [1]).	1
Figure 2 – Schéma du BancNano III.	13
Figure 3 – Tête de déformation utilisée pour les déformations mécaniques de type triaxial [48].	13
Figure 4 – a) Vue éclatée des chambres d'exposition et d'échantillonnage et b) Schéma des chambres en présence d'une solution de nanoparticules et de la solution d'échantillonnage (solution physiologique).	15
Figure 5 - Clichés MET a) nAu-5, b) nAu-50, c) nAg et d) nSiO <sub>2</sub> .	17
Figure 6 - Distribution de la taille des particules de nAu-5.	18
Figure 7 – Spectre EDS des nAg.	18
Figure 8. Comparaison de la perte de masse de suspensions de a) nAg et b) nSiO <sub>2</sub> , avec de l'eau MilliQ, en fonction de la température.	20
Figure 9. Courbes contrainte-élongation en sollicitation uniaxiale des cinq matériaux de gants.	22
Figure 10. Courbes force-déplacement en sollicitation triaxiale des cinq matériaux.	23
Figure 11. Images MEB de la surface externe des gants a) nitrile 1, b) nitrile 2, c) nitrile 2, d) latex et e) néoprène.	26
Figure 12. Images MEB de la surface interne des gants a) nitrile 3 et b) néoprène.	26
Figure 13 – Distribution de la taille des pores sur la surface externe du nitrile 1 neuf.	27
Figure 14 - Distribution de la surface des pores sur la surface externe des trois gants neufs en nitrile.	27
Figure 15 – Variation de l'allongement du nitrile 1 en fonction du temps d'immersion dans les suspensions de nanoparticules.	32
Figure 16 - Variation de l'allongement du nitrile 1 en fonction du temps d'immersion dans la solution de nAg et dans la solution filtrée (f/nAg).	34

---

Figure 17 - Variation de l'allongement du nitrile 2 en fonction du temps d'immersion dans les solutions physiologiques (pH 4 et pH 6) et dans l'eau MilliQ.....	35
Figure 18 - Coefficients de diffusion des différentes solutions testées (eau MilliQ, solutions physiologiques, solutions de nanoparticules et leurs filtrats (notés f/)) avec le nitrile 1. ....	37
Figure 19 – Variation de l'énergie de déformation du nitrile 1 en fonction du nombre de sollicitations mécaniques. ....	39
Figure 20 - Variation de l'énergie de déformation du nitrile 2 en fonction du nombre de sollicitations mécaniques. ....	40
Figure 21 - Images MEB de la surface externe des gants nitrile 1 a) neuf et b) après 3 h de sollicitation mécanique. ....	40
Figure 22 - Distribution de la taille des pores sur la surface externe du nitrile 1 neuf et après 620 sollicitations mécaniques. ....	41
Figure 23 - Images MEB de la surface interne des gants nitrile 2 a) neuf et b) après une utilisation de 3 h en condition de travail.....	41
Figure 24 - Comparaison de spectres de diffraction des rayons X des échantillons de latex neufs ou soumis à des sollicitations mécaniques.....	42
Figure 25 – Taux de cristallinité du latex neuf, déformé 100 et 620 fois.....	43
Figure 26 - Variation de l'énergie de déformation du nitrile 1 en contact ou non avec les solutions de nanoparticules. ....	44
Figure 27 - Variation de l'énergie de déformation du néoprène et du nitrile 3 en contact ou non avec une solution de nAu-5. ....	45
Figure 28 - Variation de l'énergie de déformation du latex en contact ou non avec une solution de nAu-5. ....	45



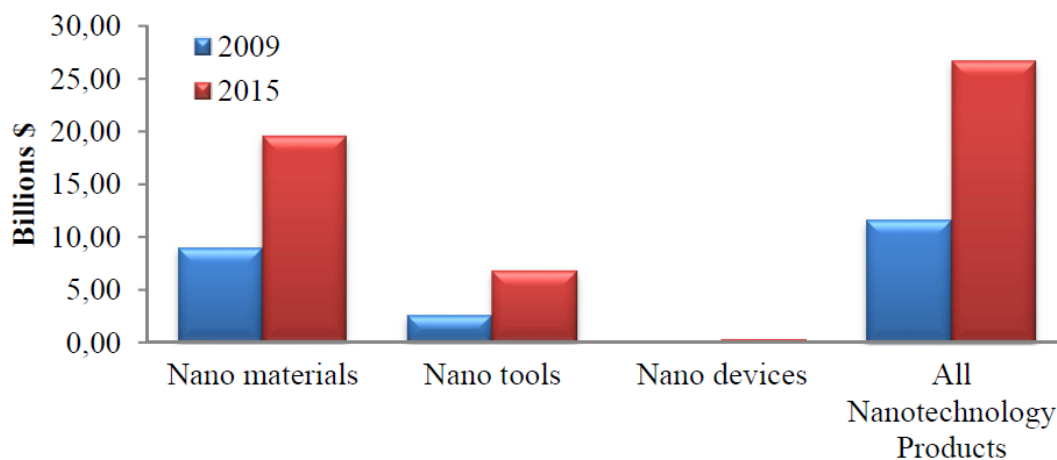
## 1. INTRODUCTION

L'utilisation de nanoparticules manufacturées dans la quasi-totalité des secteurs industriels augmente considérablement l'exposition des travailleurs à ces produits. Cependant, plusieurs questions restent sans réponse. Quelle est leur toxicité? La protection naturelle qu'offre la peau est-elle suffisante? Les vêtements de protection contre les agents chimiques sont-ils assez efficaces contre les nanoparticules? Les paragraphes suivants donnent des indications de réponse ainsi que l'état des connaissances en début de projet. Pour clore cette introduction, les objectifs spécifiques de cette étude sont présentés ainsi que les atouts qui font son originalité.

### 1.1 Problématique liée à la santé et à la sécurité du travail

#### 1.1.1 Les nanomatériaux en milieu de travail

En 2015, le marché mondial des produits issus des nanotechnologies est estimé à plus de 25 milliards de dollars, dont quasiment 20 milliards consacrés aux nanomatériaux (Figure 1). Leurs applications et leur potentiel de développement sont considérables et touchent des secteurs aussi variés que la pharmaceutique, les transports, la médecine, l'énergie ou encore l'agroalimentaire [1, 2]. De plus, la National Science Foundation (É.U.) estime que le nombre de produits manufacturés contenant des nanoparticules va doubler tous les trois ans jusqu'en 2020 [3].



**Figure 1 – Comparaison du marché mondial des nanotechnologies entre 2009 et 2015 (tirée de [1]).**

Cette utilisation accrue suppose une exposition grandissante des travailleurs que ce soit dans des unités de recherche, de production, de transformation ou de recyclage des produits contenant des nanoparticules. Le nombre de travailleurs concernés atteindra 6 millions de personnes en 2020 [3]. Actuellement, 60 000 chercheurs dans le monde travaillent dans le domaine des nanotechnologies. En 2010, un rapport de NanoQuébec<sup>1</sup> mentionnait qu'une cinquantaine d'entreprises québécoises utilisaient des nanoparticules dans la formulation de leurs produits [4].

<sup>1</sup> À la suite d'une fusion avec le Consortium Innovation Polymères en 2014, NanoQuébec est devenu Prima Québec

De plus, 200 chercheurs et environ 1000 étudiants travaillent en recherche et développement de ces nouveaux matériaux [5].

Ce développement rapide et parfois mal maîtrisé génère des inquiétudes. Depuis quelques années, des études *in vitro* et *in vivo* démontrent des problèmes majeurs liés à leurs effets nocifs potentiels sur la santé et l'environnement [2, 6]. Les nanoparticules peuvent constituer un risque sanitaire pour les personnes qui subissent une exposition trop longue et trop intense [7].

### **1.1.2 Nanotoxicité des particules étudiées**

Les études sur la toxicologie des nanoparticules sont de plus en plus nombreuses bien qu'elles restent encore insuffisantes. Le 15 octobre 2015, le site PubMed référençait 109 995 articles avec le label « Nanoparticules » et seulement 10 967 avec le label « Nanoparticules + toxicity » soit 10 % des publications. Les difficultés des études nanotoxicologiques résident principalement dans le nombre de paramètres pouvant jouer un rôle déterminant sur la toxicité de ces particules. En 2012, Fatisson et coll. ont répertorié trente-huit paramètres qui devraient être quantifiés afin de bien évaluer la toxicité des nanoparticules [8, 9].

Dans le cadre de cette étude, cinq types de nanoparticules sont utilisées : l'or (5 nm et 50 nm), l'argent (50 nm), le dioxyde de silicium (30 nm) et la nanocellulose cristalline (200 nm × 10 nm). La littérature rapporte plusieurs informations concernant leur toxicité. Les nanoparticules d'or présentent un grand intérêt en raison, entre autres, de leur synthèse facile et rapide, de leur stabilité chimique, ainsi que de leurs propriétés optiques et électroniques uniques. Elles sont nouvellement utilisées dans le domaine biomédical [10-13]. D'un autre côté, des études ont mis en évidence la toxicité des nanoparticules d'or fonctionnalisées ou pas [14-16]. En 2009 et 2012, deux études ont démontré l'effet des nanoparticules d'or sur la spermatogenèse de l'humain et de la souris [17, 18]. Wiwanitkit et coll. ont montré que lorsque le sperme humain est placé en contact avec une suspension de nanoparticules d'or, 25 % des spermatozoïdes deviennent non mobiles et les nanoparticules d'or pénètrent leur tête et leur flagelle. Une étude récente de Fede (2014) a évalué la toxicité des nanoparticules d'or sur les cellules endothéliales humaines dans des conditions d'exposition statiques ou en flux dynamique [19]. Ils ont montré qu'à concentrations comparables et en configuration statique, la toxicité des nanoparticules est plus élevée.

Les nanoparticules d'argent sont principalement utilisées en pharmacologie et dans les textiles pour leurs propriétés antibactériennes [20]. En plus d'une exposition due à la manipulation directe de ces nanoparticules, une exposition indirecte est possible lors de leur relargage dans l'environnement de travail ou à l'extérieur [21-23]. La toxicité des nanoparticules d'argent a fait l'objet de nombreuses études [24]. À l'instar des nanoparticules d'or, celles d'argent ont aussi des effets néfastes sur les cellules reproductrices mâles, comme le montre l'étude de Mathias et coll. en 2015 [25].

Les nanoparticules de dioxyde de silicium sont principalement utilisées dans les produits cosmétiques, les peintures, les laques et dans l'agroalimentaire [26, 27]. Les études nanotoxicologiques sur le dioxyde de silicium sont nombreuses, mais souvent contradictoires. Alors que Yun et coll. (2015) montrent que ces nanoparticules n'avaient aucun effet toxique sur des rats soumis à une exposition orale quotidienne de 1000 mg/kg pendant 13 jours [28], de leur

côté, Tarantini et coll. (2015) mettent en évidence l'effet de la taille et de la concentration sur la cytotoxicité et génotoxicité de ces nanoparticules sur des cellules intestinales humaines [29].

Le développement industriel de la nanocellulose cristalline est récent et ses applications en sont encore à l'étape de la recherche et du développement. Elle est principalement utilisée comme pigments ou comme charge de renfort dans des matrices polymères [30, 31]. Des études préliminaires sur ses propriétés biologiques comme sa biocompatibilité et sa biodégradabilité en font une excellente candidate pour des applications en biomédecine [32]. Vu son récent développement, la littérature n'offre pas beaucoup de réponses sur la toxicité de la nanocellulose cristalline. Pour Lin et Dufresne (2014), la nanocellulose est non toxique ou présente un faible potentiel toxique [32]. Cette conclusion s'appuie sur des études menées sur des cellules respiratoires humaines, sur de la peau ou encore sur des rats [33-35].

### ***1.1.3 La peau : dernier rempart contre les nanoparticules?***

L'utilisation croissante de solutions colloïdales de nanoparticules diminue considérablement le risque d'aérolisation et donc d'absorption des nanoparticules par les voies respiratoires. Par contre, cela augmente les contacts avec la peau qui peut être perméable aux nano-objets. En effet, même si la peau maintient le milieu corporel intérieur isolé de son environnement externe, elle est semi-perméable aux liquides et éventuellement aux nanoparticules [36-38]. En 2009, Larese et coll. ont déposé une solution de nanoparticules d'argent, enrobées dans du polyvinylpyrrolidone, pendant 24 heures sur de la peau humaine saine et endommagée (Larese et coll., 2009). Le passage des nanoparticules était lent, mais détectable. Par ailleurs, une étude menée sur la peau de rat après exposition à des nanoparticules d'or de 15 nm, 102 nm et 198 nm, par voie cutanée, montre une présence de ces nanoparticules dans la couche profonde de la peau [39]. La microscopie électronique à transmission révèle une accumulation plus importante dans le derme et l'épiderme et des concentrations plus faibles dans les régions plus profondes. D'autres études ont indiqué le passage de nanoparticules à travers la peau humaine intacte ou endommagée [40-45].

La toxicité de certaines nanoparticules étant avérée et la peau n'étant pas totalement imperméable, le principe de précaution consiste à recommander le port de vêtements de protection contre les produits chimiques, et en particulier des gants. Cependant peu d'études se sont attachées à démontrer l'efficacité de ces derniers.

## **1.2 État des connaissances**

Les premiers travaux sur l'interaction entre les nanoparticules en poudre ou en solution et les gants de protection ont été menés par Ahn et Ellenbecker en 2006 [46]. Ils ont mis des nanoparticules d'alumine et des nanoargiles en contact avec des échantillons de gants en nitrile et en latex pendant une heure sans appliquer aucune déformation mécanique. Ils ont ensuite observé la surface des échantillons à l'aide d'un microscope électronique à balayage. La présence de crevasses (pour les gants en latex) et de pores (pour les gants en nitrile) à la surface de l'échantillon les a amenés à s'interroger sur la pénétration des nanoparticules à travers ces matériaux. Ces observations ont été corroborées par Vinches et coll. en 2011 et 2013 [47, 48]. En

2008, une équipe du Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives en France, dirigée par L. Golanski, a mené des tests sur des gants de protection en nitrile, en latex, en néoprène et en vinyle [49]. Des nanoparticules de graphite de 30 à 80 nm de diamètre étaient appliquées sous forme d'aérosol dans un système à flux d'air nul. Seuls des coefficients de diffusion ont été mesurés pour les nanoparticules de 80 nm de diamètre. Selon la nature et l'épaisseur de la membrane polymère, les coefficients de diffusion variaient entre  $5 \times 10^{-12}$  et  $4 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, ce qui reste faible, mais tout de même non négligeable. Cependant, les mêmes auteurs ont rapporté, un an plus tard, une absence de pénétration de nanoparticules de graphite de 40 nm à travers les mêmes modèles de gants et dans les mêmes conditions expérimentales [50]. Une troisième étude réalisée par cette équipe ne confirme aucune pénétration de nanoparticules de platine et de dioxyde de titane en aérosol à travers les mêmes gants de protection [51]. En 2010, Park et coll. [52] ont étudié le passage des nanoparticules d'argent, en aérosol, à travers des gants en nitrile et en latex en reprenant le montage expérimental de Golanski et ses collègues. Après une mise en contact des échantillons de gants avec les nanoparticules pendant des périodes allant d'une heure à huit heures, les auteurs ont conclu à une non-pénétration des nanoparticules à travers les gants testés.

La plupart de ces travaux ont été menés dans des conditions peu représentatives de celles prévalant en milieu de travail. Les échantillons de gant ne sont pas déformés et sont uniquement en contact avec des aérosols. Pour se rapprocher des conditions d'utilisation, Vinches et coll. ont appliqué des déformations cycliques pendant trois heures sur des échantillons de gants en nitrile en contact avec une solution de nanoparticules de dioxyde de titane dans l'eau [53]. Les résultats ont montré un important passage de nanoparticules. Les mêmes tests avec des gants en butyle et des nanoparticules de dioxyde de titane en poudre ont aussi mis en évidence un passage de nanoparticules, mais en concentrations moins importantes [54]. Ces résultats ont conduit les auteurs à recommander un remplacement régulier des gants de protection ou un double gantage lors de la manipulation de nanoparticules [54, 55].

L'actuel projet de recherche va donc permettre en premier lieu d'améliorer la simulation des conditions d'utilisation des gants en milieu de travail. L'ensemble des tests menés dans le cadre de cette étude vont conduire à l'évaluation de l'efficacité de certains modèles de gants de protection jetables contre les nanoparticules – et donc faire des recommandations - mais aussi obtenir des informations nécessaires à la compréhension des mécanismes et de la cinétique de passage des nanoparticules.

### **1.3 Objectifs spécifiques et originalité de la recherche**

L'objectif général de ce projet consiste à acquérir des connaissances et des données quantitatives sur l'efficacité des gants de protection contre diverses nanoparticules dans des conditions simulant leur utilisation en milieu de travail. Pour répondre à cet objectif général, trois objectifs spécifiques sont définis :

1. Mettre en place une méthodologie de détection et de caractérisation des nanoparticules en se basant sur les techniques de pointe répondant aux spécificités des nanoparticules.

2. Acquérir des connaissances sur les mécanismes de pénétration et la cinétique de transport des nanoparticules à travers les élastomères.
3. Obtenir suffisamment de données quantitatives sur l'efficacité des gants de protection contre les nanoparticules afin d'émettre des recommandations quant au choix de ceux-ci en cas de risque d'exposition à des nanoparticules.

Alors qu'une méthode de mesure de la pénétration des nanoparticules à travers les membranes élastomères a déjà été développée [54, 56, 57] et que les résultats préliminaires ont montré le passage des nanoparticules de dioxyde de titane à travers des gants en nitrile [58], il était nécessaire de poursuivre ces travaux en incluant de nouvelles hypothèses.

1. Tout d'abord, des facteurs comme la sueur produite à l'intérieur des gants de protection lors de leur utilisation en milieu de travail doit être prise en compte [59, 60]. Cette humidité peut agir sur les mécanismes et la cinétique de pénétration des nanoparticules, mais aussi sur l'intégrité structurale des gants de protection. Il a donc été décidé d'utiliser une solution physiologique comme solution d'échantillonnage. Le pH de la solution physiologique est fixé à 6 ce qui correspond au pH mesuré dans la paume de la main [61].
2. Lors de travaux antérieurs, il n'est fait mention d'aucune évaluation des pertes (en matière de nanoparticules) qui pourraient se produire lors des différentes étapes du protocole d'échantillonnage. Pour évaluer ces pertes, un protocole complet est mis en place et permet de réajuster les résultats obtenus lors des tests de pénétration.
3. La troisième hypothèse s'articule autour du rôle exact des déformations mécaniques en présence ou non de nanoparticules, et en particulier sur la cristallisation sous contraintes cycliques. Dans le cas de l'observation d'un tel phénomène, la rigidification du matériau des gants peut conduire à une perte d'intégrité des chaînes macromoléculaires le rendant, par conséquent, moins efficace contre les agents chimiques.



## 2. MÉTHODOLOGIE

### 2.1 Matériaux

Les deux paragraphes suivants décrivent les matériaux utilisés pour cette étude. Ils présentent les solutions de nanoparticules et les différents matériaux de gants sélectionnés. L'ensemble des matériaux est caractérisé au chapitre 3.

#### 2.1.1 Nanoparticules en solution

Afin de réduire les risques d'aérolisation associés aux poudres, il est décidé d'utiliser uniquement des nanoparticules en solutions aqueuses. Plusieurs types de nanoparticules sont sélectionnés : deux suspensions colloïdales de **nanoparticules d'or** et une **d'argent** provenant de la compagnie nanoComposix (San Diego, CA, États-Unis). Ces solutions sont stabilisées stériquement par du polyvinylpyrrolidone (PVP). Une solution de nanoparticules de **dioxyde de silicium** a été obtenue chez US Research Nanomaterials (Houston, TX, États-Unis). Enfin, la **nanocellulose cristalline** provient du Forest Products Laboratory (Orono, ME, États-Unis) et est sous forme de poudre qui sera mise en solution dans de l'eau MilliQ. Le choix de ces nanoparticules est dicté principalement pour leur importante utilisation dans l'industrie et la recherche, mais aussi pour leur géométrie simple (particules sphériques ou bâtonnets), leur stabilité en milieu aqueux et leur facilité de détection.

Dans la suite de ce rapport, toute référence à de l'eau MilliQ sous-entend une eau purifiée de type I ou de type III ayant une résistivité de 18,2 MΩ.cm à 25 °C et un taux de carbone organique (TOC) inférieur à 2 µg C.L<sup>-1</sup>.

Le Tableau 1 présente les caractéristiques physico-chimiques (données des fabricants ou du laboratoire) des solutions de nanoparticules. Afin de simplifier les notations dans la suite du rapport, les solutions de nanoparticules sont désignées par nAu-50 (solution d'or de 50 nm), nAu-5 (solution d'or de 5 nm), nAg (solution d'argent de 50 nm), nSiO<sub>2</sub> (solution de dioxyde de silicium de 30 nm) et NCC (solution de nanocellulose cristalline).

**Tableau 1. Caractéristiques physico-chimiques des suspensions de nanoparticules données par les fournisseurs (N/D : non disponible).**

Paramètre	Solution				
	nAu-5	nAu-50	nAg	nSiO <sub>2</sub>	NCC
Diamètre MET (nm)	4,7 ± 0,6	48,5 ± 6,6	54,8 ± 10,1	30	200 x 10
Diamètre hydrodynamique (nm)	N/D	79,0	72,0	N/D	N/D
Concentration	52 mg/L	53 mg/L	5 g/L	25 % (masse)	100 mg/L
Potentiel zêta (mV)	N/D	-25,3	-37,8	N/D	N/D
pH	6,2	6,6	4,0	N/D	N/D
Enrobage	PVP	PVP	PVP	-	-
Solvant	eau MilliQ	eau MilliQ	eau MilliQ	eau MilliQ	eau MilliQ

### **2.1.2 Matériaux des gants**

Cinq modèles de gants sont utilisés dans le cadre de cette étude. Ils sont composés des trois matériaux (nitrile, latex et néoprène) les plus utilisés pour la protection contre les agents chimiques. Des mesures statistiques (10 répliques) à l'aide d'un micromètre ont permis de définir leur épaisseur moyenne ainsi que l'écart-type des mesures ( $M \pm ET$ ) :

- Nitrile 1 ( $73,2 \pm 3,0 \mu\text{m}$ )
- Nitrile 2 ( $117,0 \pm 6,5 \mu\text{m}$ )
- Nitrile 3 ( $66,8 \pm 4,7 \mu\text{m}$ )
- Latex ( $123,4 \pm 7,5 \mu\text{m}$ )
- Néoprène ( $397,0 \pm 10,3 \mu\text{m}$ )

## **2.2 Les techniques de détection et de caractérisation des nanoparticules en suspension ou en solution d'échantillonnage**

Dans les paragraphes suivants sont présentées succinctement les différentes techniques de détection et de caractérisation utilisées dans le cadre de cette étude. Ce sont principalement des techniques spectrométriques ou microscopiques.

### **2.2.1 Spectrométrie de masse couplée à un plasma induit**

La spectrométrie de masse couplée à un plasma induit (ICP-MS, acronyme anglais pour Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) est la technique centrale de cette étude pour la détection et la mesure en concentration des nanoparticules d'or, d'argent et de nanocellulose cristalline dans la solution d'échantillonnage. Elle permet une quantification des éléments chimiques basée sur une différence de masse entre des ions générés par un plasma. Les ions ainsi formés sont séparés, caractérisés et quantifiés, permettant ainsi la détermination de la concentration. Son excellente sensibilité permet de déterminer des concentrations allant d'une partie par million (ppm ou mg/L) à une partie par billion (ppt ou ng/L) [62, 63]. L'ICP-MS utilisée est un PerkinElmer NexION 300X<sup>2</sup>. Les résultats présentés sont une moyenne sur trois tests suivis de l'écart-type ( $M \pm ET$ ). Il est à noter que des contrôles qualité (QC) ont été réalisés avec les mêmes particules à des concentrations connues pour l'or et l'argent. Les résultats ont montré que les étapes d'acidification avant analyses et d'ionisation dans l'instrument étaient efficaces.

Notons également que pour la nanocellulose cristalline, ce n'est pas une lecture directe de la concentration en nanoparticules qui sera réalisée, car elles sont composées principalement de carbone, élément chimique qui est très difficile à détecter par l'ICP-MS. Ce sont des mesures indirectes des concentrations en métaux traces utilisés pour synthétiser les NCC. Des tests préliminaires ont montré que le chrome est privilégié.

---

<sup>2</sup> <http://www.perkinelmer.com/product/nexion-350x-icp-ms-spectrometer-nexion350x>



## **2.2.2 Spectrométrie d'émission optique à plasma induit par haute fréquence**

La spectrométrie d'émission optique à plasma induit par haute fréquence (ICP-OES, sigle anglais pour Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) permet de mesurer la concentration en nSiO<sub>2</sub> dans la solution d'échantillonnage. En effet, dans le cas de ces nanoparticules, une digestion préalable à l'acide fluorhydrique n'était pas compatible avec des analyses par ICP-MS. Cette méthode est basée sur la mesure de la lumière émise à des longueurs d'onde propres à un élément chimique. La concentration de l'élément est proportionnelle à l'intensité de la lumière émise et peut donc être déterminée. Sa sensibilité est de l'ordre du ppt. La préparation (digestion) et l'analyse des échantillons ont été réalisées en sous-traitance au Département de génie chimique de l'Université McGill. Les résultats présentés sont une moyenne sur trois tests suivis de l'écart-type ( $M \pm ET$ ).

## **2.2.3 Spectroscopie par diffusion de la lumière**

La diffusion dynamique de lumière (DLS, sigle anglais pour Dynamic Light Scattering) évalue la distribution de la taille des nanoparticules dans la solution. Cette technique est basée principalement sur la diffusion élastique ou diffusion de Rayleigh qui permet de remonter au diamètre hydrodynamique des particules en utilisant la relation de Stokes-Einstein. L'analyse de phase de la lumière diffusée en mode parallèle (MP-PALS, sigle anglais pour Massively Parallel Phase Analysis Light Scattering) permet la mesure de la mobilité électrophorétique. La valeur du potentiel zêta (stabilité des nanoparticules dans la solution) peut être déterminée en appliquant l'équation de Smoluchowski. La taille ainsi que la mobilité électrophorétique sont mesurées simultanément avec un Möbius (Wyatt Technology Corporation<sup>3</sup>). Les résultats présentés sont une moyenne sur trois tests suivis de l'écart-type ( $M \pm ET$ ).

## **2.2.4 Microscopie par diffusion de la lumière au laser**

La technique NTA (sigle anglais pour Nanoparticle Tracking Analysis) repose sur les propriétés des particules à diffuser la lumière (faisceau laser) et sur le mouvement brownien. Un faisceau laser traverse la suspension de particules et lorsque celles-ci se trouvent sur la trajectoire du faisceau, elles diffusent la lumière ce qui permet de les visualiser avec un microscope. En utilisant l'équation de Stokes-Einstein, pour chaque particule détectée, il est possible de calculer leur rayon hydrodynamique et ainsi obtenir une distribution de la taille des particules. L'appareil utilisé est un microscope LM14 Nanosight de Malvern Instruments<sup>4</sup> et les résultats présentés sont une moyenne sur trois tests suivis de l'écart-type ( $M \pm ET$ ).

## **2.2.5 Microscopie électronique en transmission**

Les analyses par microscopie électronique en transmission (MET) sont réalisées en sous-traitance au Centre de caractérisation microscopique des matériaux (CM)<sup>2</sup>, de Polytechnique Montréal. Cette technique est basée sur les interactions entre un faisceau d'électrons accélérés

---

<sup>3</sup> <http://www.wyatt.com/products/instruments/mobiu%CE%B6-zeta-potential-detector.html>

<sup>4</sup> <http://www.malvern.com/fr/products/product-range/nanosight-range/>

(tension d'accélération de 200 kV) et la matière sondée. Elle a permis d'obtenir une distribution de taille des particules (diamètre MET) ainsi que la confirmation de la composition chimique des nanoparticules à l'aide d'un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X. Cette technique est présentée au paragraphe 2.3.3. Le microscope utilisé est un JEOL JEM-2100<sup>5</sup> et, pour chaque type de nanoparticules, plus de cent clichés ont été analysés pour permettre d'obtenir une distribution précise de la taille.

### **2.2.6 Analyse par ultracentrifugation analytique**

Cette technique permet d'observer une distribution de concentration de particules dans des échantillons soumis à une très grande force centrifuge en fonction du temps. Le système de détection par interférence (Rayleigh) repose sur le fait que la vitesse de la lumière, passant à travers une région qui a un indice de réfraction supérieur, est diminuée, ce qui provoque un déplacement vertical des franges d'interférence qui est proportionnel à la différence de concentration entre la référence et l'échantillon. Le suivi du mouvement des particules sert ensuite à caractériser leurs propriétés thermodynamiques et hydrodynamiques, comme le coefficient de sédimentation, la concentration, le coefficient de diffusion, la densité ou encore l'homogénéité.

L'appareil utilisé est un ProteomeLab™ XL-A/XL-I de Beckman Coulter<sup>6</sup> avec système de détection par interférence (laser 655 nm). Pour les nAu-5 et NCC, la vitesse de rotation est fixée à 15 000 rpm (1 rpm =  $2\pi$  rad/min) et pour les nAu-50, nAg et nSiO<sub>2</sub>, la vitesse est de 5 000 rpm.

### **2.2.7 Thermogravimétrie**

L'analyse thermogravimétrique est utilisée pour déterminer la présence d'additifs chimiques dans la formulation des suspensions de nanoparticules. Ces additifs sont principalement utilisés pour améliorer la stabilité des solutions. La thermogravimétrie est une technique basée sur la mesure de très faibles variations de la masse d'un échantillon en fonction d'un gradient de température. Ces analyses sont effectuées à l'aide d'un Diamond TG/TGA de Perkin Elmer<sup>7</sup> et les conditions de montée en température sont les suivantes :

- 10 °C/minute de 20 à 70 °C,
- 5 °C/minute de 70 à 120 °C,
- 10 °C/minute de 120 à 200 °C.

## **2.3 Les techniques de caractérisation des matériaux de gants**

Les paragraphes suivants énumèrent les techniques de caractérisation, à la fois physique et chimique, des matériaux de gants utilisés dans cette étude.

---

<sup>5</sup> <http://jeol.fr/Produits/Equipements-dOptique-%C3%89lectronique/Microscopes-Electroniques-en-Transmission/MET-200-kV-JEM-2100F>

<sup>6</sup> <http://www.news-medical.net/ProteomeLabe284a2-XL-AXL-I-from-Beckman-Coulter>

<sup>7</sup> <http://www.perkinelmer.com/category/thermogravimetry-tga-instruments>

### **2.3.1 Machine de traction**

Les essais en traction uniaxiale et triaxiale sont réalisés en suivant la norme ASTM D-412 « Standard test method for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers – Tension » [64]. Ces tests permettent de vérifier si les paramètres intrinsèques des matériaux (contrainte et élongation à la rupture) sont comparables aux données de la littérature, et si la contrainte imposée à l'échantillon lors des tests de pénétration se situe toujours dans le domaine élastique du matériau. Pour les essais en traction uniaxiale, les éprouvettes sont préparées à l'aide d'un emporte-pièce normalisé. La machine de traction MTS Alliance RF/200<sup>8</sup> est utilisée avec une cellule de charge de 1000 N. La vitesse d'étirement est fixée à 500 mm/min. Pour les essais en déformation triaxiale, les échantillons circulaires sont identiques à ceux utilisés pour les tests de pénétration. Afin d'avoir des résultats statistiquement significatifs, dix répliques sont faites pour chaque matériau et les résultats présentés sous forme d'une moyenne suivie de l'écart-type ( $M \pm ET$ ).

### **2.3.2 Microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la morphologie des surfaces et de la tranche des échantillons de gants. À l'instar de la MET, le fonctionnement de la MEB est basé sur les interactions entre un faisceau d'électrons accélérés (tension d'accélération de 15 kV) et la matière sondée. Afin d'améliorer la couche conductrice des électrons, une couche d'épaisseur homogène contrôlée de 15 nm d'or est déposée par métallisation sur les échantillons. Le microscope électronique à balayage utilisé est le modèle Hitachi S-3600N<sup>9</sup> et le grossissement fixé à  $\times 1000$ . Avec un logiciel de traitement de l'image (ImageJ), il est possible de quantifier, en nombre, en surface et dans certains cas en diamètre, les imperfections surfaciques des matériaux de gants (cf. § 3.2.3). Afin d'avoir des résultats statistiquement significatifs, dix clichés ont été analysés pour chaque test sur trois échantillons et les résultats sont présentés sous forme d'une moyenne suivie de l'écart-type ( $M \pm ET$ ).

### **2.3.3 Spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X**

L'analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS, sigle anglais pour Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) a pour objectif de déterminer la concentration massique des éléments chimiques présents sur les surfaces interne et externe des matériaux de gants. Ces éléments sont principalement des charges de renfort ou des résidus de vulcanisation incomplète [54]. Cette technologie, couplée au microscope électronique à balayage (Hitachi S-3600N), mesure, à la suite de l'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon, les rayons X produits et caractéristiques des éléments chimiques présents sur la surface de l'échantillon (jusqu'à quelques micromètres en profondeur).

### **2.3.4 Mesure de l'allongement dynamique**

La mesure de l'allongement dynamique est réalisée sur des échantillons rectangulaires de 60 mm x 10 mm prélevés sur la paume ou le dos des gants de protection. Ils sont entièrement immergés

---

<sup>8</sup> <http://www.mts.com/en/index.htm>

<sup>9</sup> Hitachi High-Technologies, [http://www.hitachi-hightech.com/ca/product\\_list/?ld=sms2&md=sms2-1](http://www.hitachi-hightech.com/ca/product_list/?ld=sms2&md=sms2-1)

dans les solutions à étudier. À des intervalles réguliers, les échantillons sont mesurés avec un pied à coulisse ( $\pm 0,01$  mm). La variation relative de cet allongement est donnée par l'expression suivante [65] :

$$\Delta L = \frac{L_t - L_0}{L_0}$$

avec  $L_t$  la longueur de l'échantillon à un instant  $t$  et  $L_0$  la longueur initiale. Pour chaque test, trois répliques sont réalisées.

Les données d'allongement permettent d'estimer le coefficient de diffusion moyen du liquide dans le matériau de gants [65, 66]. La méthodologie simplifiée de calcul des coefficients de diffusion est reprise de deux articles de Vinches et coll., publiés en 2012 [67, 68].

### **2.3.5 Mesure de l'énergie de déformation**

Lors d'une déformation de l'échantillon de gant, il est possible de mesurer l'aire située sous la courbe contrainte-élongation. Elle correspond à un travail (une énergie) nécessaire pour déformer l'échantillon. Elle est évaluée à partir du logiciel de calcul utilisant la méthode des trapèzes [48]. Les résultats sont présentés sous la forme d'une courbe moyenne sur trois tests.

### **2.3.6 Diffraction des rayons X**

Dotés d'une longueur d'onde de l'ordre de l'angström, les rayons X sont utilisés pour sonder la matière. La diffraction des rayons X (DRX) repose principalement sur un phénomène de diffusion élastique sur la partie cristalline d'un échantillon. Dans le cas présent, elle va permettre de déterminer le taux de cristallinité ( $\chi$ ) des matériaux de gants avant et après déformation. Un diffractogramme de rayons X comprend des pics aigus d'intensité élevée correspondant à la phase cristalline de l'échantillon et une bosse quasi gaussienne correspondant à la phase amorphe [69]. À partir des différentes intensités des pics, il est possible d'estimer le taux de cristallinité en utilisant la relation suivante [70] :

$$\chi(\%) = \frac{S_T - S_A}{S_T} \times 100$$

avec  $S_T$  la surface totale du spectre et  $S_A$  la surface de la bosse amorphe.

Un diffractomètre de PANalytical<sup>10</sup> a permis de réaliser les diffractogrammes. Le balayage de l'angle  $2\theta$  est compris entre 2 et 40°.

## **2.4 Protocole expérimental**

Cette sous-section met l'accent sur la conception d'un banc d'essai pouvant appliquer des déformations simulant les mouvements de la main et la mise en place d'un protocole

<sup>10</sup> <http://www.panalytical.com/Xray-diffractometers.htm>

d'échantillonnage rigoureux. Ce banc d'essai s'inspire de celui développé par Dolez et coll. [56, 57].

### 2.4.1 Montage expérimental

La conception du montage expérimental a été réalisée en respectant le cahier des charges établi dans le protocole de recherche. Ce montage dispose d'une cellule composée d'une chambre d'exposition et d'une chambre d'échantillonnage séparées par l'échantillon de gant à étudier (Figure 2). L'étanchéité entre les deux chambres est assurée par trois vérins pneumatiques appliquant une pression maximale de 1,70 MPa (120 psi). La cellule est placée sur un support qui facilite son alignement avec une sonde de déformation reliée à un actuateur électrique permettant un contrôle en force ou en déplacement très précis. La sonde est terminée par une tête de forme conique sphérique (Figure 3) pouvant appliquer une déformation statique ou dynamique simulant le mouvement d'ouverture et de fermeture de la main. L'intégralité des contrôles et des paramètres de l'expérience est réalisée par l'intermédiaire d'un programme LabVIEW. Les pièces de la cellule ainsi que la sonde et la tête de déformation sont en polyéthylène à haute densité chargé au graphite afin de limiter l'adsorption des nanoparticules en solution sur les parois.

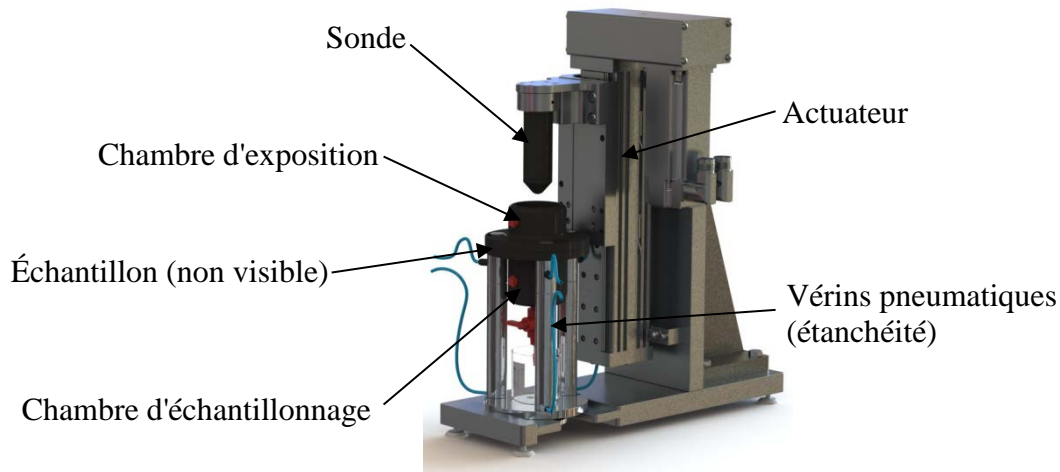


Figure 2 – Schéma du BancNano III.

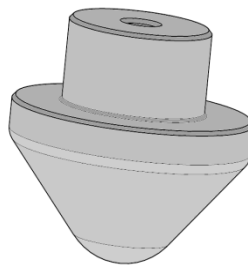


Figure 3 – Tête de déformation utilisée pour les déformations mécaniques de type triaxial [48].

### **2.4.2 Préparation de la solution d'échantillonnage**

La mesure de la concentration en nanoparticules ayant traversé les échantillons de gants est réalisée par ICP-MS ou ICP-OES. Pour cela, l'échantillonnage doit se faire en phase liquide. Les solutions d'échantillonnage sont de deux types selon les nanoparticules à détecter.

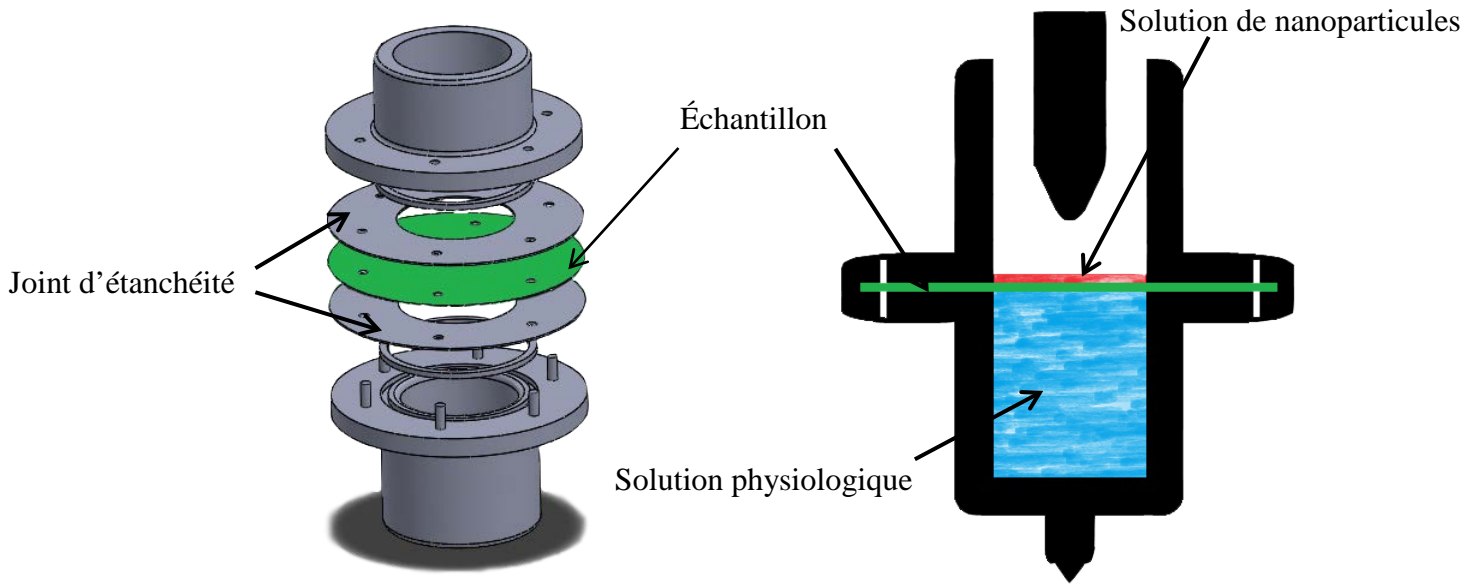
La première est une solution physiologique préparée selon la procédure NF EN 1811 [71]. Elle est composée, pour un volume de préparation de 2000 mL, de 0,5 % de chlorure de sodium, 0,1 % d'acide lactique et de 0,1 % d'urée. Le pH de cette solution est ajusté à 6 par ajout d'hydroxyde de sodium. Cette solution d'échantillonnage, qui permet en même temps de simuler la sueur présente dans les gants lors de leur utilisation, est employée pour les nanoparticules d'or, d'argent et de dioxyde de silicium.

Pour la nanocellulose cristalline, la solution d'échantillonnage est seulement de l'eau MilliQ. La présence des différents composés ioniques de la solution physiologique faisait en sorte que la concentration du chrome était en dessous des limites de détection de l'instrument ( $LD < 0,055 \mu\text{g/L}$ ).

### **2.4.3 Protocole expérimental et d'échantillonnage**

Il est indispensable de minimiser toutes contaminations possibles issues d'un test précédent. Le nettoyage des chambres d'exposition et d'échantillonnage est donc une étape incontournable du protocole expérimental. Il est réalisé en quatre étapes : 1) les chambres sont nettoyées grossièrement à l'eau courante; 2) elles sont ensuite plongées dans un bain d'acide nitrique à 2 % et soumises à une sonication pendant 20 minutes; 3) elles sont soumises à une sonication une deuxième fois dans de l'eau MilliQ pendant 10 minutes et 4) elles sont séchées par un jet d'air pur.

Les chambres étant nettoyées, 90 mL de solution physiologique sont versés dans la chambre d'échantillonnage puis délicatement agités pour rincer les parois et enfin transvidés dans un flacon prévu à cet effet. Cette solution permettra de valider qu'il n'y a pas de contamination par les nanoparticules des tests antérieurs. Elle correspond à la solution « zéro » de chaque test. Une solution « test » (90 mL de solution physiologique) est ensuite versée dans la chambre d'échantillonnage. Un échantillon circulaire de gants, prélevé sur la paume ou le dos du gant, est positionné entre les deux chambres (face interne du côté de la chambre d'échantillonnage) et fixé à l'aide des trois vérins pneumatiques (Figure 4a). La cellule est positionnée sous la sonde de déformation et 10 mL de solution de nanoparticules sont ajoutés dans la chambre d'exposition afin de recouvrir l'échantillon (Figure 4b).



**Figure 4 – a) Vue éclatée des chambres d'exposition et d'échantillonnage et b) Schéma des chambres en présence d'une solution de nanoparticules et de la solution d'échantillonnage (solution physiologique).**

Quatre paramètres sont à programmer dans le logiciel de contrôle de l'actuateur : la durée du test, la fréquence, l'amplitude et la vitesse des déformations. Les trois premiers paramètres ont été fixés arbitrairement. La durée des tests est de trois heures, ce qui correspond à une valeur représentative du temps maximal de port de gants jetables. Pour la fréquence des déformations, une sollicitation mécanique est appliquée à toutes les dix secondes. À notre connaissance, aucune étude n'a fait l'objet d'une mesure du nombre de fermetures et ouvertures d'une main dans des conditions de travail. En ce qui concerne l'amplitude de déformation, elle est fixée à 30 mm (cf. Figure 10). Enfin, la vitesse est fixée à 500 mm/min, valeur déterminée par Harrabi et coll. (2007) pour caractériser la souplesse des gants de protection [72].

Lorsque le test est terminé, la solution d'échantillonnage est récupérée dans un flacon approprié (selon le type de nanoparticules). La cellule est ensuite démontée et lavée soigneusement en respectant le protocole de nettoyage exposé ci-dessus. Les échantillons de gants sont entreposés pour analyses postérieures. Les solutions d'échantillonnage sont analysées par ICP-MS ou ICP-OES.

Afin d'avoir des résultats statistiques, trois répliques sont faites pour chaque matériau et chaque solution de nanoparticules.

#### **2.4.4 Évaluation des pertes lors de l'échantillonnage**

À l'analyse des solutions d'échantillonnage, l'adsorption d'une partie des nanoparticules sur les parois des flacons en polyéthylène à haute densité est constatée pour les solutions d'or. Il est donc nécessaire de mettre en place un protocole permettant de minimiser cette adsorption en déterminant la composition des flacons adéquats pour l'échantillonnage des nanoparticules d'or. Pour cela, des solutions de nAu-5 et nAu-50 de concentrations nominales de 10 µg/L et de

100 µg/L dans la solution physiologique à pH ~6 sont préparées puis entreposées dans six contenants de compositions différentes: en verre, en téflon, en polypropylène, en polycarbonate, en polyéthylène à haute densité et en polyéthylène à basse densité. Le jour même de la préparation, puis après 24, 48 et 96 h, trois volumes de 1 mL chacun sont prélevés de chaque contenant après une agitation manuelle. Pour le cycle de 96 h, une étape de sonication de 20 minutes est rajoutée. Les échantillons sont acidifiés à 1 % d'acide nitrique et 1 % d'acide chlorhydrique avant leurs analyses à l'ICP-MS pour en déterminer la concentration en or. Les bouteilles sont conservées à 4 °C pendant toute la durée de l'étude.

Ensuite, pour tous les types de nanoparticules, il a fallu déterminer les pertes tout au long de l'échantillonnage (de la chambre d'échantillonnage à l'ICP-MS). Pour ce faire, deux solutions, une de 10 µg/L et une de 100 µg/L, sont préparées dans de la solution physiologique à pH ~6, pour chaque type de nanoparticules. Pour les NCC, une seule concentration de 50 mg/L est retenue. Des tests de déformation sont ensuite réalisés en utilisant exactement le même protocole expérimental que celui décrit dans la sous-section 2.4.3, mais en remplaçant la solution physiologique par les solutions de concentrations connues. Par contre, aucune suspension de nanoparticules n'est disposée dans la chambre d'exposition. Les solutions récupérées sont analysées par ICP-MS ou ICP-OES.

À partir des résultats obtenus, un taux de perte peut être défini par la relation suivante :

$$\text{Coefficient de perte (\%)} = \frac{\text{Concentration après test}}{\text{Concentration initiale}} \times 100 \%$$

Les résultats de pénétration présentés dans ce rapport sont ajustés en tenant compte du coefficient de perte.



### 3. RÉSULTATS

#### 3.1 Les solutions de nanoparticules

Les paragraphes suivants mettent l'accent sur la caractérisation des solutions de nanoparticules par différentes techniques, mais aussi, sur leur stabilité en solution physiologique.

##### 3.1.1 Caractérisation des solutions de nanoparticules

Quatre types de caractérisations sont effectués sur les solutions de nanoparticules. Tout d'abord, des analyses par MET permettent de valider le diamètre indiqué par le fournisseur et ensuite de s'assurer de la bonne composition chimique des nanoparticules par mesure EDS. Ensuite, des analyses par diffraction de la lumière renseignent sur le diamètre hydrodynamique, l'indice de polydispersité, la mobilité électrophorétique et le potentiel zêta. Enfin, la thermogravimétrie permet de détecter la présence d'additifs chimiques dans la formulation des suspensions de nanoparticules [68].

##### a) Caractérisation par MET et EDS

La Figure 5 présente des clichés typiques pour chaque sorte de nanoparticules. Les NCC n'ont pas pu être analysées par MET. Si, pour les nanoparticules d'or et d'argent, les clichés font apparaître des particules bien distinctes, il en est tout autrement avec les  $nSiO_2$  qui sont fortement agrégées ou agglomérées.

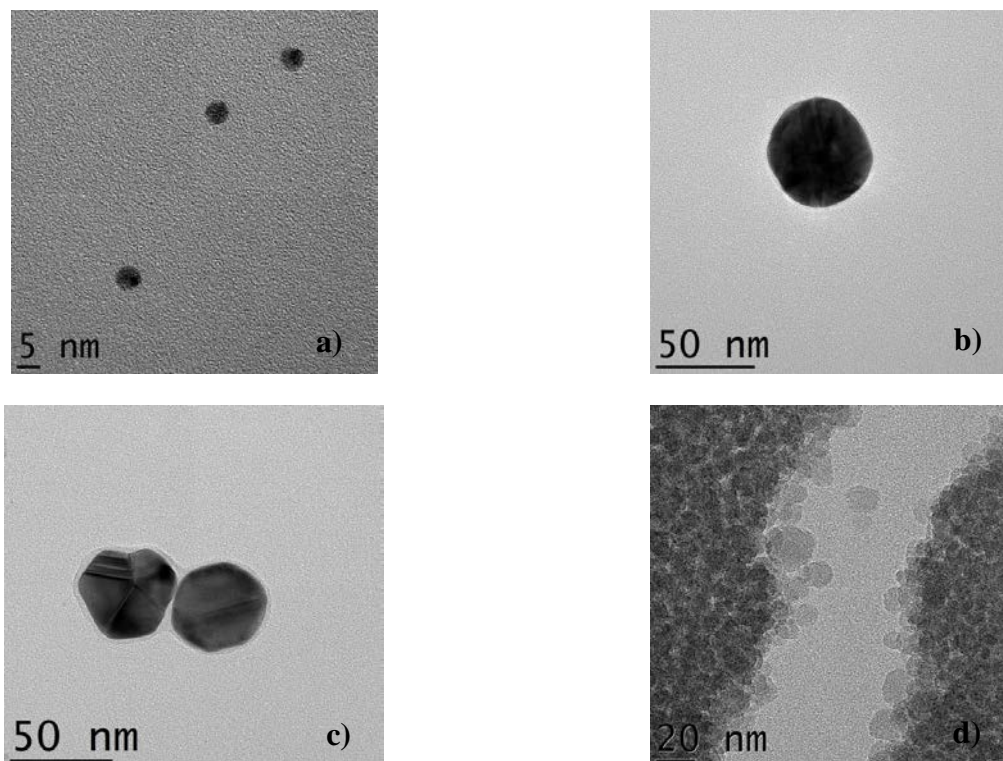
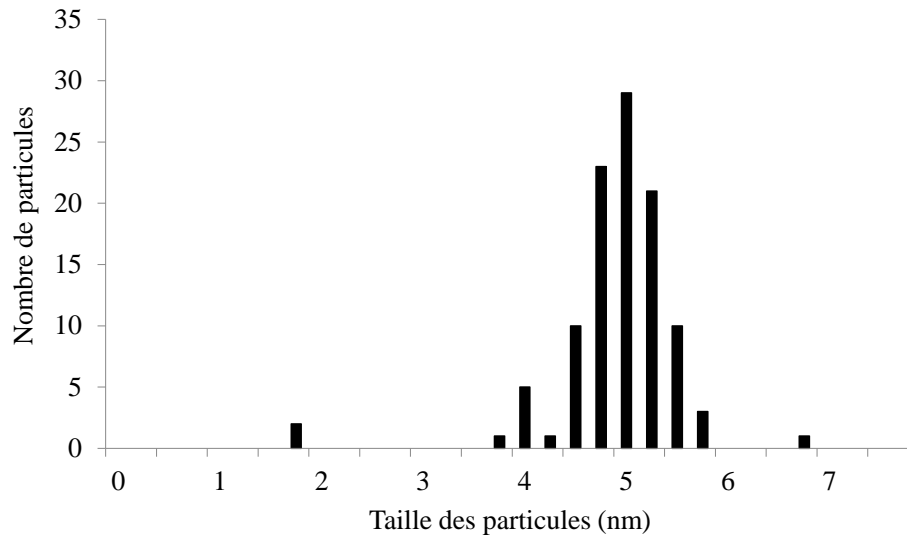


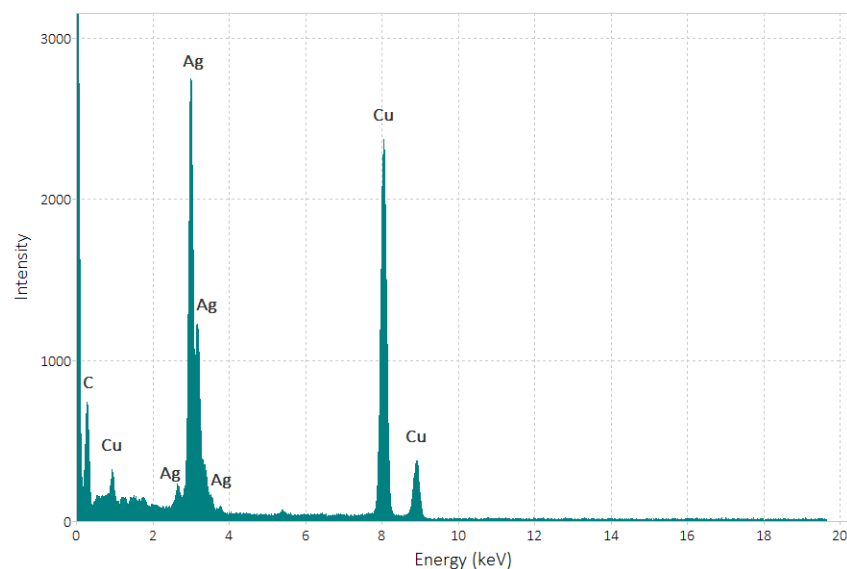
Figure 5 - Clichés MET a) nAu-5, b) nAu-50, c) nAg et d)  $nSiO_2$ .

Les clichés obtenus par la MET ont permis d'avoir une distribution de la taille des nanoparticules. Cette distribution est représentée à la Figure 6 pour les particules d'or 5 nm et est parfaitement centrée à  $5,02 \pm 0,60$  nm. Pour les autres nanoparticules, leurs distributions sont centrées sur  $47,88 \pm 4,70$  nm pour nAu-50,  $50,50 \pm 6,50$  nm pour nAg et  $12,69 \pm 2,43$  nm pour nSiO<sub>2</sub>. Ces analyses confirment les données des fabricants sauf pour les nSiO<sub>2</sub> dont le diamètre moyen est plus petit.



**Figure 6 - Distribution de la taille des particules de nAu-5.**

En parallèle des clichés MET, des analyses par EDS ont confirmé la composition chimique des nanoparticules étudiées. La Figure 7 représente un spectre EDS obtenu avec la solution de nanoparticules d'argent. Entre 2 et 4 keV, l'élément chimique argent apparaît à forte intensité. Le cuivre (Cu) provient de la grille MET utilisée comme support.



**Figure 7 – Spectre EDS des nAg.**

**b) Caractérisation par DLS et MP-PALS**

La caractérisation par DLS permet de déterminer plusieurs paramètres importants des solutions colloïdales de nanoparticules comme le diamètre hydrodynamique et l'indice de polydispersité (PDI). La caractérisation par MP-PALS permet de mesurer la mobilité électrophorétique, afin d'évaluer le potentiel zêta. Les résultats obtenus sont consignés au Tableau 2. Les valeurs de la DLS sont souvent plus grandes que les valeurs des fournisseurs parce qu'elles tiennent compte de l'agglomération en solution. Typiquement, en MET, seules les particules non agglomérées sont comptées. En ce qui concerne la mesure de la mobilité électrophorétique, elle nécessite un minimum de force ionique alors que celle des solutions stocks ou des solutions juste diluées dans l'eau MilliQ est très proche de zéro. Néanmoins, les solutions colloïdales sont stables, puisqu'il est généralement accepté que les particules sont stables si la mobilité est plus grande que  $+1 \mu\text{m.cm/s.V}$  ou plus petite que  $-1 \mu\text{m.cm/s.V}$ .

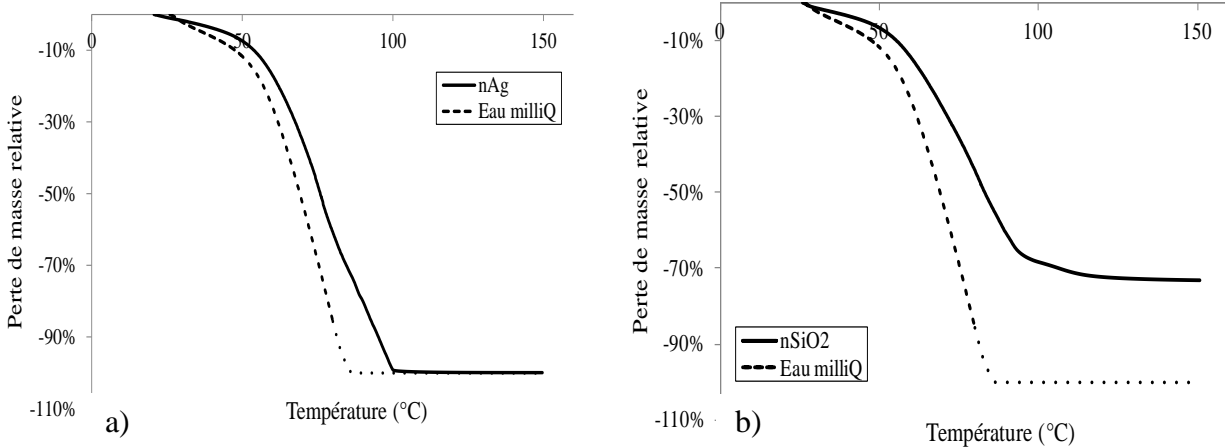
**Tableau 2. Valeurs moyennes du diamètre hydrodynamique et du potentiel zêta des solutions de nanoparticules (N/D : non disponible).**

Solution					
	nAu-5	nAu-50	nAg	nSiO <sub>2</sub>	NCC
Diamètre hydrodynamique (nm)	9,2 ± 0,2	67,2 ± 0,6	63,7 ± 0,6	18,9 ± 0,2	101,8 ± 5,0
PDI	0,016	0,012	0,056	0,007	0,014
Mobilité électrophorétique (μm.cm/s.V)	-2,25 ± 0,18	-2,96 ± 0,11	-3,52 ± 0,09	-2,96 ± 0,11	N/D
Potentiel zêta estimé (mV)	-56,3 ± 4,5	-74,0 ± 2,8	-88,0 ± 2,2	-74,0 ± 2,8	N/D

**c) Analyse par thermogravimétrie**

La Figure 8 présente des exemples typiques de perte de masse relative des solutions de nanoparticules (nAg et nSiO<sub>2</sub>) en fonction de la température. Les solutions sont comparées à de l'eau MilliQ (liquide porteur des nanoparticules). Il apparaît, dans chaque cas, un décalage des courbes vers les hautes températures, pour les solutions par rapport à l'eau MilliQ. En effet, dans les suspensions, le liquide porteur s'adsorbe sur les nanoparticules faisant ainsi diminuer la pression de vapeur de l'ensemble [68]. Dans le cas de la suspension de nSiO<sub>2</sub>, une partie n'est pas dégradée. Cette partie représente la fraction massique des nSiO<sub>2</sub> dans la solution. Elle est évaluée à  $26,5 \pm 0,3 \%$ , sur trois échantillons, ce qui correspond à la donnée fournie par le fabricant. Les concentrations des autres suspensions étant trop faibles, il est impossible de déterminer la fraction massique par TGA. Malgré ces résultats intéressants, il apparaît que la

TGA n'est pas assez sensible pour détecter la présence d'additifs chimiques caractérisée par des changements de pente significatifs des courbes pendant la montée en température.



**Figure 8.** Comparaison de la perte de masse de suspensions de a) nAg et b) nSiO<sub>2</sub>, avec de l'eau MilliQ, en fonction de la température.

### 3.1.2 Évaluation de la stabilité des nanoparticules dans la solution physiologique

Les nanoparticules ayant traversé l'échantillon de gant se retrouvent dans une solution physiologique simulant la sueur produite lors de l'utilisation des gants. Une caractérisation des nanoparticules dans cette solution est réalisée par DLS, par NTA et par AUC. Les limites de détection pour chacune de ses techniques ont été déterminées pour chaque type de nanoparticules pour cibler la ou les techniques les plus appropriées en fonction de la taille, mais aussi des concentrations en nanoparticules retrouvées dans les échantillons. De plus, la stabilité des nanoparticules nAu-50 et nAg dans le milieu physiologique a été suivie sur une période de trois semaines à l'aide du NTA.

#### a) Limite de détection

Des solutions fraîches de nAu-5, nAu-50, nAg et nSiO<sub>2</sub> sont préparées sur une gamme de concentrations variant de  $5 \times 10^{-3}$  à 50 mg/L. Pour nAu-5, seule la caractérisation par AUC est possible, mais limitée à des concentrations supérieures à 1 mg/L. La très petite taille des particules de nAu-5 n'a pas permis la détection par NTA. La détection par DLS n'est pas possible à des concentrations inférieures à 10 mg/L. Pour nAu-50 et nAg, la caractérisation par NTA est priorisée pour des concentrations entre 50 et  $200 \times 10^{-3}$  mg/L. Pour toutes concentrations plus élevées que  $200 \times 10^{-3}$  mg/L, la technique de la DLS est utilisée. Pour nSiO<sub>2</sub>, la caractérisation par AUC est utilisée, mais limitée à des concentrations supérieures à 5 mg/L. Leurs petites tailles et le faible indice de réfraction de la silice n'ont pas permis la détection par NTA. La détection par DLS est possible à plus fortes concentrations.

**b) Étude de stabilité**

Des solutions de nAu-50 et nAg à des concentrations de 50, 100 et  $200 \times 10^{-6}$  g/L dans une solution physiologique sont préparées et caractérisées par NTA sur une période de 15 jours à intervalles réguliers. Les résultats montrent significativement une instabilité dans le temps. Il semble y avoir une agglomération puisque la moyenne des tailles et la polydispersité (PDI) mesurées augmentent et le nombre de particules suivies diminue (Tableau 3 et Tableau 4). Une recommandation de caractériser les échantillons dans les sept jours suivant les expériences est formulée.

**Tableau 3. Mesure de la distribution de la taille, de l'index de polydispersité (PDI) et du nombre de particules par mL d'échantillon de nAu-50 dans la solution physiologique, en fonction du temps (M ± ET, n=3).**

[nAu-50]		J0	J+6	J+7	J+8	J+9	J+14	J+15
$200 \times 10^{-6}$ g/L	Diamètre (nm)	59,6 ± 3,9		62,8 ± 8,1		63,9 ± 5,9		71,1 ± 3,8
	PDI	0,10		0,11		0,11		0,23
	# part./mL ( $\times 10^8$ )	2,4 ± 0,8		1,0 ± 0,2		0,5 ± 0,1		0,4 ± 0,2
$50 \times 10^{-6}$ g/L	Diamètre (nm)	60,3 ± 1,8	63,6 ± 5,6		74,1 ± 5,9		110 ± 53	
	PDI	0,12	0,09		0,07		0,52	
	# part./mL ( $\times 10^8$ )	0,5 ± 0,1	0,24 ± 0,02		0,14 ± 0,01		0,10 ± 0,03	

**Tableau 4. Mesure de la distribution de la taille, de l'index de polydispersité (PDI) et du nombre de particules par mL des échantillons de nAg dans la solution physiologique en fonction du temps (M ± ET, n=3).**

[nAg]		J0	J+1	J+6	J+8	J+14
$100 \times 10^{-6}$ g/L	Diamètre (nm)	60,5 ± 1,2	51,0 ± 11,3	68,8 ± 12,5	74,6 ± 14,9	207 ± 50
	PDI	0,12	0,14	0,23	0,17	0,11
	# part./mL ( $\times 10^8$ )	1,8 ± 0,5	1,7 ± 0,4	0,5 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,10 ± 0,03
$50 \times 10^{-6}$ g/L	Diamètre (nm)	62,2 ± 8,6	57,8 ± 11,3	66,3 ± 5,9	73,4 ± 4,1	129 ± 25
	PDI	0,10	0,15	0,12	0,11	0,30
	# part./mL ( $\times 10^8$ )	1,8 ± 0,7	0,82 ± 0,02	0,11 ± 0,04	0,2 ± 0,1	0,10 ± 0,04

## 3.2 Les matériaux de gants

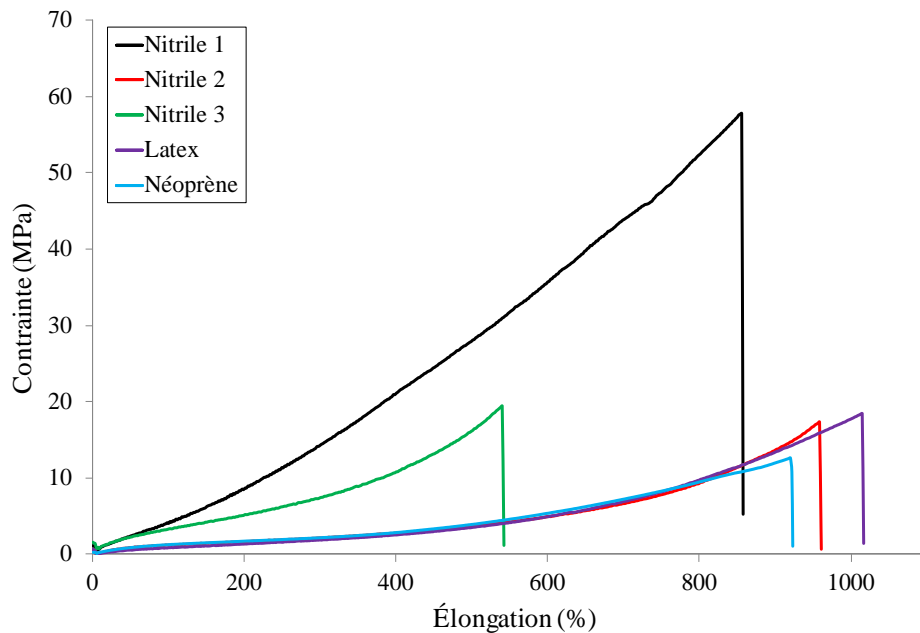
Trois types de caractérisations des matériaux de gants sont présentés dans les paragraphes suivants : tout d'abord une caractérisation mécanique en déformation uniaxiale et triaxiale, ensuite une caractérisation chimique de la surface (EDS) et de l'intérieur (ICP-MS) des gants et enfin une caractérisation des imperfections de surface (MEB).

### 3.2.1 Caractérisations mécaniques

Lors des différents tests de pénétration des nanoparticules, les échantillons de gants vont être soumis à des sollicitations mécaniques. Il est important de caractériser leur comportement mécanique, d'une part, en sollicitation uniaxiale, afin de corroborer les données de la littérature sur la déformation et la contrainte à la rupture, mais aussi, d'autre part, en sollicitation triaxiale pour s'assurer que les sollicitations appliquées respectent la limite d'élasticité du matériau.

#### a) Caractérisation mécanique en sollicitation uniaxiale

La Figure 9 donne un exemple de courbes contrainte-élongation pour des échantillons de gants soumis à une sollicitation mécanique uniaxiale respectant la norme ASTM-D412.



**Figure 9. Courbes contrainte-élongation en sollicitation uniaxiale des cinq matériaux de gants.**

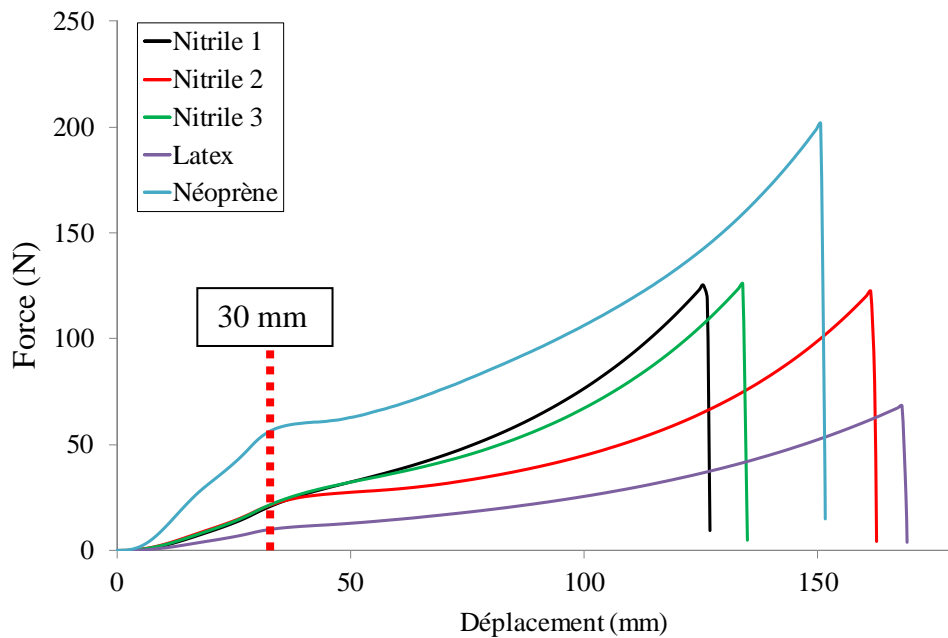
Le Tableau 5 regroupe les valeurs moyennes et les écarts-types obtenus pour l'élongation et la contrainte à la rupture pour chaque matériau de gants. Ces valeurs sont en accord avec celles de la littérature [73].

**Tableau 5. Contrainte et élongation à la rupture pour chaque matériau de gants soumis à une sollicitation uniaxiale ( $M \pm ET$ ,  $n=10$ ).**

	Contrainte à la rupture (MPa)	Élongation à la rupture (%)
Nitrile 1	63,5 ± 6,5	936 ± 95
Nitrile 2	20,3 ± 6,8	967 ± 75
Nitrile 3	17,4 ± 7,1	516 ± 77
Latex	17,9 ± 1,7	1000 ± 32
Néoprène	13,1 ± 1,6	917 ± 51

**b) Caractérisation mécanique en sollicitation triaxiale**

Cette sollicitation mécanique simule le mouvement occasionné par l'ouverture et la fermeture de la main. Sa réponse va permettre de savoir si l'échantillon se situe dans la limite d'élasticité du matériau (domaine élastique) lors des tests de pénétration. La sonde de déformation est de même géométrie que la sonde schématisée à la Figure 3. Les essais sont réalisés sur la machine de traction avec une cellule de charge de 670 N. Les échantillons circulaires sont déformés jusqu'à la rupture à une vitesse constante de 500 mm/min. Cinq répliques sont faites pour chaque matériau. Des exemples de courbes force-déplacement sont représentés à la Figure 10. Il apparaît qu'à 30 mm de déformation, tous les matériaux se situent encore dans leur domaine élastique.



**Figure 10. Courbes force-déplacement en sollicitation triaxiale des cinq matériaux.**

Le Tableau 6 donne les valeurs moyennes de force et de déplacement à la rupture, obtenues à partir de cinq répliques en sollicitation triaxiale. Il apparaît que la déformation de 30 mm

appliquée aux échantillons lors des essais de pénétration est bien inférieure à la déformation nécessaire pour provoquer la rupture des matériaux de gants retenus.

**Tableau 6. Valeurs moyennes de la force et de déplacement à la rupture pour chaque matériau de gants soumis à une déformation triaxiale ( $M \pm ET$ ,  $n=5$ ).**

	Force à la rupture (N)	Déplacement à la rupture (mm)
Nitrile 1	132 ± 5	128 ± 2
Nitrile 2	78 ± 2	164 ± 4
Nitrile 3	123 ± 11	133 ± 6
Latex	46 ± 2	166 ± 6
Néoprène	170 ± 4	152 ± 4

### 3.2.2 Caractérisations chimiques

#### a) Caractérisation chimique par EDS

L'analyse chimique des matériaux par spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) est réalisée afin de connaître les quantités éventuelles de silice ou d'argent présentes sur la face interne des gants (celle qui fait face à la solution d'échantillonnage) et pouvant être relarguées lors des tests de pénétration. Si des quantités significatives de ces éléments chimiques sont avérées, ceux-ci pourraient interférer avec l'activité des nanoparticules de dioxyde de silicium ou d'argent utilisées au cours des tests de pénétration et créer ainsi des faux positifs. Il faut savoir que le SiO<sub>2</sub> peut être ajouté à la matrice polymère afin de servir de charges de renfort.

Tout d'abord, sur aucun matériau, la présence d'argent n'est détectable. Le Tableau 7 présente les moyennes des concentrations massiques du silicium présent sur la face interne des cinq modèles de gants et obtenues à partir de trois répliques. Le seuil de détection de l'appareil est de 0,1 %. Mis à part le nitrile 3, tous les autres matériaux contiennent du silicium, particulièrement le nitrile 2.

**Tableau 7. Concentrations massiques de silicium présent sur la face interne des matériaux de gants ( $M \pm ET$ ,  $n=3$ ) (N/D : Non détectable).**

Modèle de gant	Concentration massique (%)
Nitrile 1	0,49 ± 0,13
Nitrile 2	0,97 ± 0,36
Nitrile 3	N/D
Latex	0,46 ± 0,10
Néoprène	0,52 ± 0,11



### b) Caractérisation chimique par ICP-MS

Les échantillons étant métallisés avec une couche d'or, il n'est évidemment pas possible de quantifier la présence de cet élément. Pour contourner cette problématique, des échantillons de gants sont immergés dans une solution physiologique (3 h ou 200 h) afin de provoquer leur gonflement. Ce phénomène devrait permettre de dégrader partiellement le matériau et ainsi de libérer les charges de renfort entrant dans sa formulation [67]. L'analyse par ICP-MS de la solution ainsi obtenue permet d'estimer la quantité d'or et d'argent contenue dans les gants de protection (Tableau 8). Les limites de détection de l'appareil sont respectivement  $4,5 \pm 1,0$  ng/L pour l'or et  $1,5 \pm 0,9$  ng/L pour l'argent. Ces mesures montrent la présence de faibles quantités d'or et d'argent dans les matériaux de gants. Ces valeurs (après 3 h) sont prises en compte dans les analyses de la solution d'échantillonnage provenant des tests de pénétration.

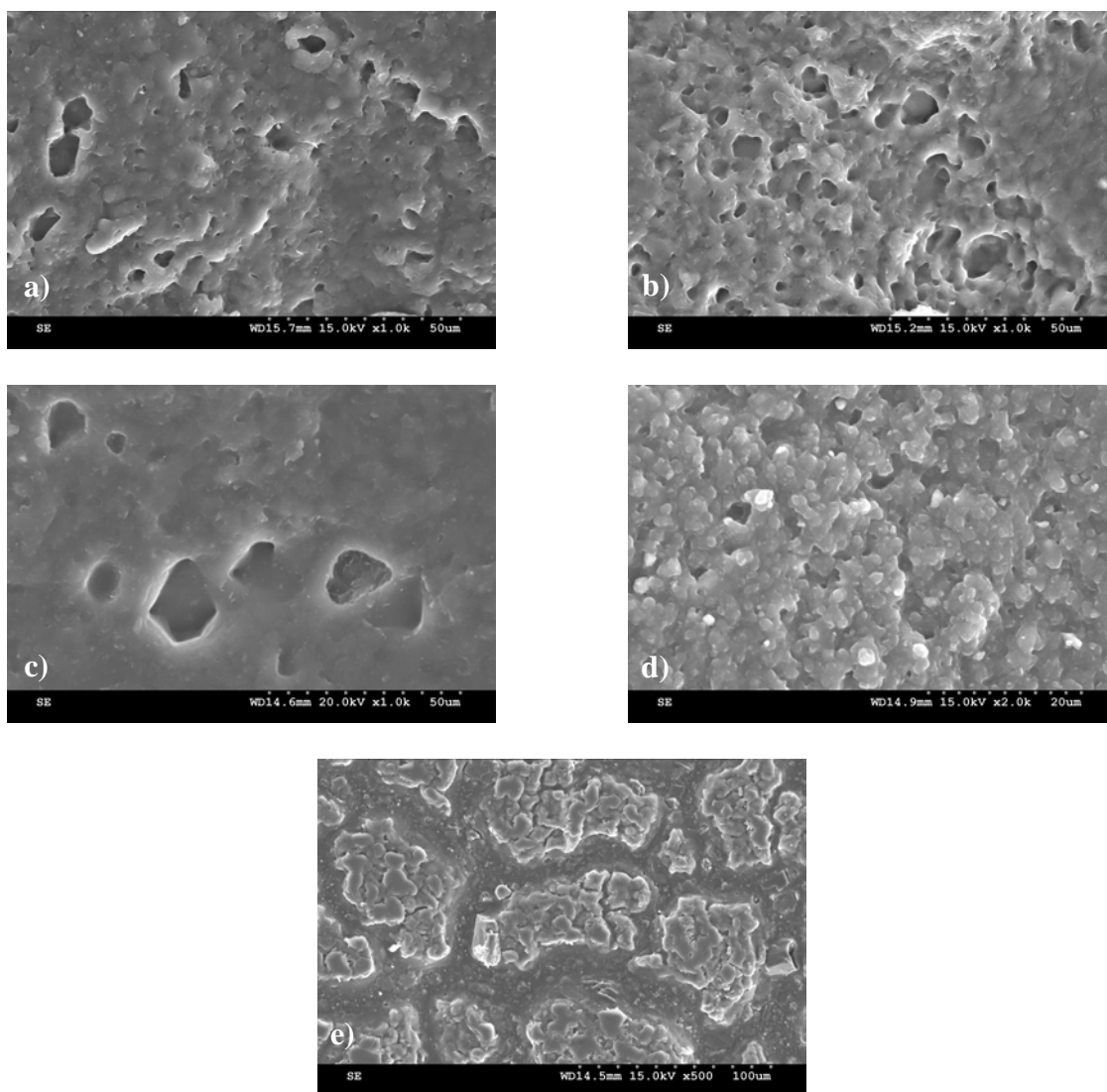
**Tableau 8. Concentration en ng/L d'or et d'argent mesurée dans la solution physiologique après 3 h ou 200 h d'immersion des matériaux.**

Modèle	3 h		200 h	
	Or	Argent	Or	Argent
Nitrile 1	< LD*	< LD	$41 \pm 18$	$20 \pm 3$
Nitrile 2	$16,5 \pm 13,1$	< LD	$28 \pm 13$	$18 \pm 6$
Nitrile 3	$20,1 \pm 6,6$	$2,7 \pm 1,2$	$288 \pm 140$	$24 \pm 1$
Latex	< LD	$10,0 \pm 7,1$	$584 \pm 413$	$11 \pm 5$
Néoprène	$8,8 \pm 5,1$	$13,4 \pm 5,7$	$214 \pm 117$	$91 \pm 10$

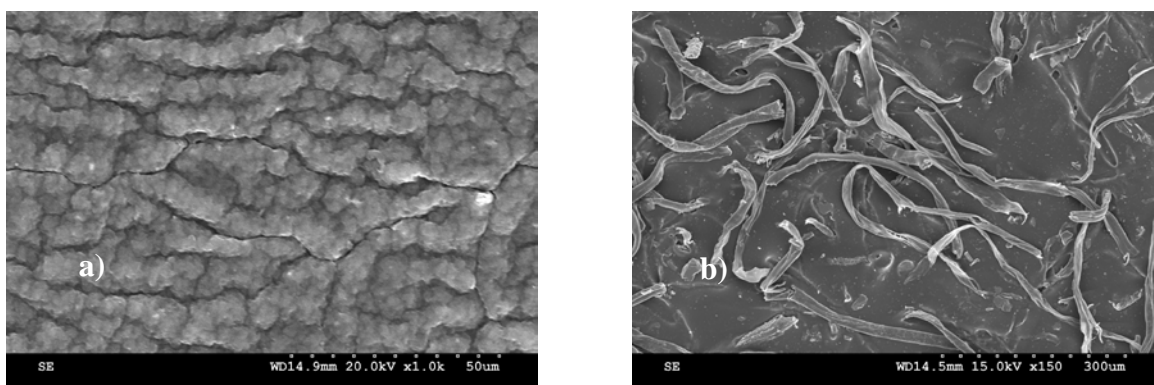
\* LD : Limite de détection

### 3.2.3 Caractérisations surfaciques

Les surfaces externes et internes des cinq modèles de gants sont observées avec un microscope électronique à balayage. La Figure 11 présente la surface externe de chaque matériau avec un grossissement  $\times 1000$ . Dans le cas des gants en nitrile et en latex, il est possible d'observer la présence de pores de taille micrométrique. Cette observation confirme ce qui est rapporté par Anh en 2006 [46]. Dans le cas du néoprène, la surface présente un grand nombre de plaquettes détachées ou semi-détachées. En ce qui concerne la surface interne, le nitrile 1 et le nitrile 2 présentent des pores alors que le nitrile 3 fait apparaître des fissures de plusieurs micromètres (Figure 12a). Des filaments sont présents sur la surface interne du néoprène (Figure 12b).



**Figure 11. Images MEB de la surface externe des gants a) nitrile 1, b) nitrile 2, c) nitrile 2, d) latex et e) néoprène.**



**Figure 12. Images MEB de la surface interne des gants a) nitrile 3 et b) néoprène.**

L'analyse des clichés de la MEB par ImageJ permet de réaliser une distribution de la taille ou de l'aire des pores présents sur la surface externe des matériaux de gants. La Figure 13 présente une distribution de la taille des pores provenant du nitrile 1 neuf. Elle est centrée sur un diamètre de 2  $\mu\text{m}$ . De la même façon, il est possible d'obtenir une distribution de l'aire des pores (Figure 14). Alors que la distribution est plutôt centrée sur 3 à 5  $\mu\text{m}^2$  pour le nitrile 1 et le nitrile 2, elle est beaucoup plus étalée pour le nitrile 3 ne faisant ressortir aucun pic moyen. Il sera intéressant de connaître l'évolution de ces différentes distributions après l'application de déformations mécaniques pendant trois heures.

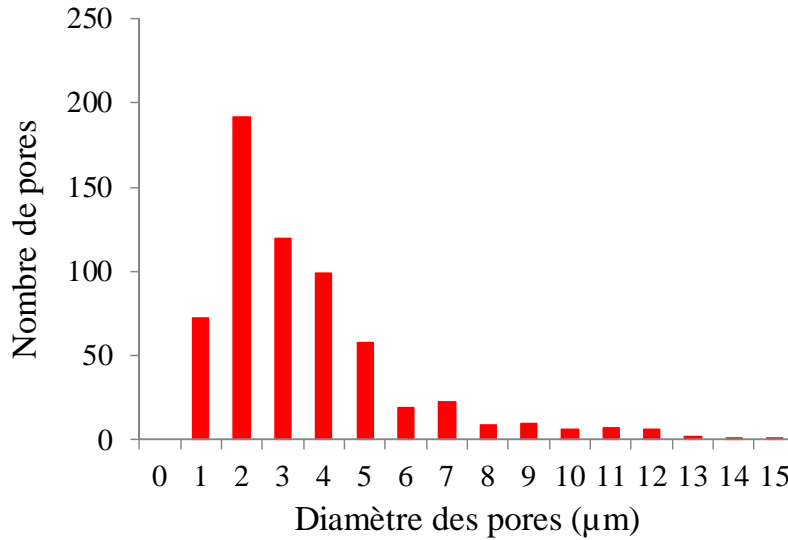


Figure 13 – Distribution de la taille des pores sur la surface externe du nitrile 1 neuf.

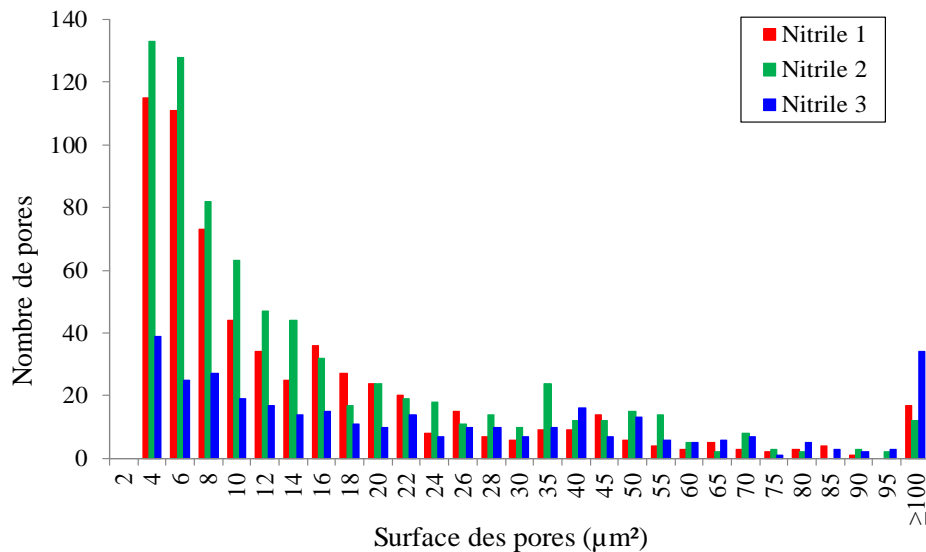


Figure 14 - Distribution de la surface des pores sur la surface externe des trois gants neufs en nitrile.

Aucune étude ne sera réalisée sur les faces internes des matériaux, car elles ne présentent aucune modification majeure après déformations [54].

### 3.3 Tests de pénétration des nanoparticules et coefficients de perte

Avant d'évaluer les coefficients de perte et les concentrations en nanoparticules dans la solution d'échantillonnage, il a fallu déterminer la composition des flacons de recueil, en particulier pour l'or. Les résultats du taux de récupération des nAu dans différentes bouteilles d'échantillonnage et en fonction du temps montrent l'importance du choix du matériau du contenant. Des pertes de 10 % et 60 % dès 24 h après la préparation des solutions pour tous les matériaux sont observées. Les pertes sont plus importantes pour les solutions à petites concentrations ( $\sim 10 \mu\text{g/L}$ ) et avec les petites particules (5 nm). Avec le temps, les pertes en or augmentent sauf dans les contenants en verre. De même, les plus hauts taux de récupération en or sont ceux mesurés dans les bouteilles en verre. Les plus bas taux de récupération observés sont ceux mesurés dans les bouteilles en polyéthylène haute densité qui sont inférieurs à 50 % pour les nAu-5 et qui diminuent de 70 à 20 % pour les nAu-50 sur une durée de 72 h. L'étape de sonication ne semble pas aider à récupérer les particules d'or adsorbées sur les parois des contenants sauf pour ceux en verre pour lesquels il semble y avoir une désorption après sonication et une récupération de presque 100 % des particules. Pour les nanoparticules d'argent, ce sont les flacons en polyéthylène haute densité qui ont fait l'objet de notre choix alors que les flacons en polypropylène ont été retenus pour les nSiO<sub>2</sub> et les NCC.

#### 3.3.1 Coefficients de perte

En effectuant le protocole énoncé à la section 2.4.4, il a été possible de déterminer le coefficient de perte en nanoparticules lors du processus d'échantillonnage. Ce protocole est réalisé pour les cinq types de nanoparticules (Tableau 9). Les choix judicieux des flacons de récupération et du matériau d'usinage de la chambre d'échantillonnage (polyéthylène haute densité chargé au graphite) ont permis de réduire partiellement les pertes par adsorption. Cependant, le coefficient de perte des nAu-5 et des nAu-50 reste important (respectivement 54 % et 45 %) durant le protocole d'échantillonnage (Tableau 9). Le coefficient de perte relié au nSiO<sub>2</sub> et aux NCC n'a pu être évalué.

**Tableau 9 – Coefficients de perte (%) évalués pour les cinq types de nanoparticules (N/D : non disponible).**

nAu-5	nAu-50	nAg	nSiO <sub>2</sub>	NCC
54	45	< 10	N/D	N/D

Tous les résultats présentés par la suite ont été réajustés en tenant compte des coefficients de perte du Tableau 9.

#### 3.3.2 Pénétration de nAu

Les premiers résultats de pénétration des nAu sont obtenus avec le modèle de gants nitrile 1. Avant toute chose, pour s'assurer que l'or mesuré provient bien du passage des nanoparticules à travers l'échantillon, des tests dans les mêmes conditions ont été réalisés sans suspension de nanoparticules. Les concentrations en or mesurées, dans ce cas, sont toutes inférieures à la limite de détection (LD) de l'ICP-MS (0,048  $\mu\text{g/L}$ ).

Les résultats obtenus avec nAu-5 montrent que deux mesures sur trois laissent apparaître des concentrations importantes d'or dans la solution d'échantillonnage (Tableau 10). Par contre, la concentration mesurée lors du troisième test est inférieure à la limite de détection. Ce passage, mesuré à travers deux échantillons sur trois, est possiblement dû à des microfissures dans la structure du matériau de gant. Bien que ces valeurs soient faibles, elles ne permettent pas de considérer le nitrile 1 comme totalement efficace contre les nanoparticules d'or de 5 nm dans des conditions d'utilisation en milieu de travail.

Les tests effectués avec le modèle nitrile 3 montrent un faible passage de nAu-5 après trois heures de déformation. À l'instar du modèle nitrile 1, deux tests sur trois présentent de faibles concentrations mais non négligeables (Tableau 10). Dans ce cas, la limite de détection est de 0,019 µg/L. Ces résultats montrent que l'efficacité des gants n'est pas optimale.

**Tableau 10 – Concentration en or (µg/L) mesurée dans la solution d'échantillonnage après les tests de pénétration avec nAu-5 et les modèles nitrile 1 et nitrile 3.**

nAu-5	Échantillon #1	Échantillon #2	Échantillon #3
Nitrile 1	<b>11,023</b>	<b>9,893</b>	< LD
Nitrile 3	<b>0,431</b>	<b>0,448</b>	< LD

Par la suite, des tests de pénétration ont été réalisés uniquement avec le modèle nitrile 1 et les nanoparticules nAu-5. Les échantillons de gants étaient issus de quatre boîtes différentes provenant de 3 lots de fabrication différents. Les boîtes 1 et 2 provenaient d'un lot fabriqué en février 2015, la boîte 3 d'un lot de septembre 2015 et la boîte 4 d'un lot de mars 2015. Pour chaque boîte, dix tests ont été menés. Le Tableau 11 présente les concentrations moyennes mesurées dans la solution d'échantillonnage ainsi que les valeurs mesurées maximales et minimales. Il faut noter que la limite de détection est de 0,009 µg/L et que les concentrations en or de l'ensemble des « zéros » sont inférieures à cette limite.

Trois points essentiels sont à noter. Tout d'abord, l'ensemble des mesures confirment le passage de nAu-5 à travers des échantillons de gants nitrile 1. Ce modèle de gants a donc un facteur de protection limité contre ce type de nanoparticules. Ensuite, de grandes différences apparaissent entre les concentrations en or selon la boîte de gants utilisée. Les écarts-types importants traduisent une disparité significative des mesures. Ces différences sont accentuées lorsque l'on compare les valeurs maximales des concentrations en or. Pour un même lot (boîtes 1 et 2), le maximum mesuré diffère de 230 %. Pour des lots différents (boîtes 1 et 3 par exemple), la concentration maximale avec cette dernière est 13 fois plus importante. Enfin, il apparaît que le lot le plus ancien (boîte 4) présente une meilleure protection contre les nAu-5.

Ces résultats indiquent une certaine instabilité dans le processus de fabrication des gants de protection en nitrile, du moins pour le modèle nitrile 1.

**Tableau 11 - Concentration en or ( $\mu\text{g/L}$ ) mesurée dans la solution d'échantillonnage après les tests de pénétration avec nAu-5 et le modèle nitrile 1 provenant de différentes boîtes et différents lots de fabrication.**

nAu-5	M $\pm$ ET (n=10)	Concentration maximale	Concentration minimale
Boîte 1	0,446 $\pm$ 0,162	0,782	0,319
Boîte 2	0,530 $\pm$ 0,524	1,802	0,172
Boîte 3	1,662 $\pm$ 2,994	10,028	0,162
Boîte 4	0,273 $\pm$ 0,132	0,477	< LD

Dans le cas de nAu-50, de faibles concentrations dans la solution d'échantillonnage ont été mesurées avec le nitrile 3, là aussi, dans deux échantillons sur trois (Tableau 12). La limite de détection est de 0,019  $\mu\text{g/L}$ .

**Tableau 12 – Concentration en or ( $\mu\text{g/L}$ ) mesurée dans la solution d'échantillonnage après les tests de pénétration avec nAu-50 et le nitrile 3.**

nAu-50	Échantillon #1	Échantillon #2	Échantillon #3
nitrile 3	2,016	0,890	< LD

Pour les modèles nitrile 2, latex et néoprène, aucun passage de nanoparticules d'or (nAu-5 et nAu-50) n'a été détecté ainsi que pour le nitrile 1 mis en contact avec des nAu-50.

### 3.3.3 Pénétration de nAg

En considérant des pertes évaluées à 10 % (voir Tableau 9), les concentrations mesurées avec la solution de nanoparticules d'argent sont inférieures à la limite de détection de l'ICP-MS (0,014  $\mu\text{g/L}$ ) pour les modèles de gants nitrile 2, nitrile 3, latex et néoprène. Pour le nitrile 1, de faibles concentrations sont mesurées : 1,991  $\mu\text{g/L}$  et 0,319  $\mu\text{g/L}$  avec des zéros respectifs inférieurs à la LD. Il s'agit de concentrations faibles mais non négligeables soulignant une efficacité de protection douteuse de ce modèle exposé aux nanoparticules d'argent en solution aqueuse.

### 3.3.4 Pénétration de nSiO<sub>2</sub>

Les résultats de l'ICP-OES permettant de déterminer la concentration en nSiO<sub>2</sub> dans la solution d'échantillonnage ne sont pas interprétables. En effet, à la suite d'un bris d'équipement (ICP-OES), les analyses n'ont pu être réalisées qu'à la mi-décembre 2015 alors que les tests de pénétration ont été effectués au mois d'août 2015. Ce délai entre les tests et les analyses a probablement conduit à une déstabilisation de la solution colloïdale des nanoparticules. Les

concentrations obtenues sont totalement inexploitable et il n'a pas été possible d'effectuer une nouvelle campagne de mesure.

### 3.3.5 Pénétration des NCC

Les NCC ne pouvant être détectées directement par ICP-MS, la détermination de la concentration dans les solutions d'échantillonnage a été réalisée indirectement. En effet, lors de la fabrication des NCC, du chrome (Cr) est utilisé et c'est la concentration de cet élément à l'état d'ultratraces qui va permettre de remonter à la concentration de NCC.

À l'instar des tests avec les autres solutions de nanoparticules, pour vérifier la provenance des NCC dans la solution d'échantillonnage, des expériences (blancs) ont été conduites sans nanocellulose cristalline et avec tous les modèles de gants. Des concentrations faibles en chrome ont été détectées (Tableau 13).

Le Tableau 14 regroupe les concentrations mesurées dans la solution d'échantillonnage après des tests de pénétration. Mis à part, le nitrile 1, toutes les concentrations en chrome sont inférieures à la limite de détection de l'ICP-MS (0,055 µg/L). Les concentrations issues des blancs sont supérieures à celles des tests de pénétration. La technique de mesure des NCC par des ultratraces de chrome n'est donc pas adéquate. Il est donc impossible de conclure sur l'efficacité de ces modèles de gants contre la nanocellulose cristalline en solution aqueuse.

**Tableau 13 – Concentration (µg/L) de chrome mesurée dans la solution d'échantillonnage des blancs selon les différents modèles de gants (M ± ET, n=3).**

Nitrile 1	Nitrile 2	Nitrile 3	Latex	Néoprène
0,190 ± 0,114	0,204 ± 0,089	< LD	0,063 ± 0,013	0,113 ± 0,038

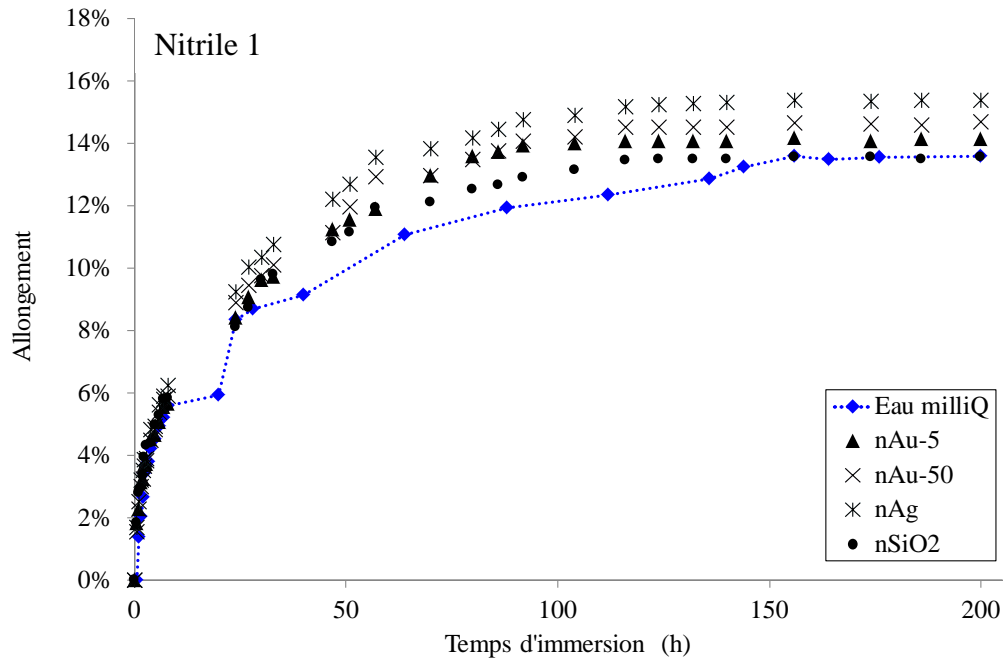
**Tableau 14 – Concentration (µg/L) de chrome mesurée dans la solution d'échantillonnage des tests selon les différents modèles de gants (M ± ET, n=3).**

Nitrile 1	Nitrile 2	Nitrile 3	Latex	Néoprène
0,171 ± 0,026	< LD	< LD	< LD	< LD

## 3.4 Effets des solutions de nanoparticules et de la solution physiologique sur les matériaux de gants : Allongement dynamique

La solubilité d'un solvant et d'un élastomère se traduit par le phénomène de gonflement. Dans le cadre de cette étude, cette solubilité est évaluée en mesurant l'allongement d'échantillons de matériaux de gants, immergés dans des solutions colloïdales ou physiologiques, en fonction du temps. Cette méthode permet aussi d'évaluer le coefficient de diffusion de la solution dans le matériau.

Les premiers tests sont réalisés avec des échantillons de gants immergés dans les solutions de nanoparticules. Les courbes obtenues avec le nitrile 1 sont représentées à la Figure 15. Une augmentation graduelle de l'allongement est observable pour atteindre un plateau situé autour de 14 % après une immersion moyenne de 110 heures. Ce plateau met en évidence l'atteinte du gonflement maximal. L'écart-type moyen de ces mesures est inférieur à 0,6 %.



**Figure 15 – Variation de l'allongement du nitrile 1 en fonction du temps d'immersion dans les suspensions de nanoparticules.**

Le Tableau 15 rassemble les valeurs des allongements après 3 h (durée des tests de pénétration) et celles des allongements maximaux. Tout d'abord, les trois nitriles gonflent plus que le néoprène qui gonfle plus que le latex, quelles que soient les solutions de nanoparticules. Pour les modèles en nitrile, l'allongement maximal est, aux écarts-types près, identique pour les solutions de nAu-5 et de nAu-50. Cependant, une différence significative apparaît entre le nitrile 1 (15,3 %) et le nitrile 3 (8,9 %) pour une solution de nAg. Il en est de même pour la solution de nSiO<sub>2</sub>, soit 13,5 % pour le nitrile 1 et 8,8 % pour le nitrile 3. Ces variations peuvent être attribuées à une différence dans la composition chimique des additifs dans les solutions ainsi qu'à la viscosité de la solution de nSiO<sub>2</sub> [67, 74]. En ce qui concerne le latex et le néoprène, les valeurs des allongements moyens sont sensiblement les mêmes, quelle que soit la solution colloïdale. Le Tableau 15 regroupe aussi les valeurs d'allongement après trois heures d'immersion. Cette durée correspond à celle où un échantillon est en contact avec une suspension colloïdale durant un test de pénétration. Tout d'abord, il est intéressant de constater qu'à une immersion de courte durée, l'allongement est non négligeable. De plus, pour les trois modèles de nitrile, l'allongement est plus important dans la solution de nSiO<sub>2</sub>, puis dans celle de nAg et enfin dans les solutions colloïdales de nanoparticules d'or.

Les données d'allongement permettent aussi d'évaluer le temps d'immersion nécessaire pour atteindre le plateau. Ce temps est estimé à 110 heures et à 165 heures respectivement pour le



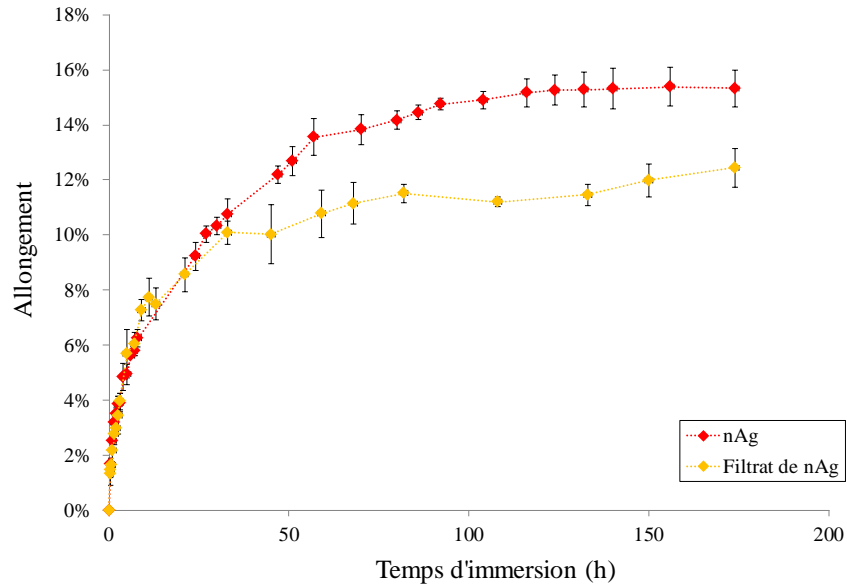
nitrile 1 et le nitrile 2, quelle que soit la solution. Pour le nitrile 3, ce temps est de 165 heures pour les solutions d'or et diminue très fortement à 25 heures pour les solutions de nAg et de nSiO<sub>2</sub>. Pour le latex et le néoprène, les temps sont variables et passent de 9,3 à 47 heures pour le latex et de 48 à 74 heures pour le néoprène selon la solution de nanoparticules.

**Tableau 15 – Valeurs des allongements après 3 h et des allongements maximaux pour les cinq matériaux dans les quatre solutions de nanoparticules (M ± ET).**

	Allongement (%)							
	nAu-5		nAu-50		nAg		nSiO <sub>2</sub>	
	3 h	Max.	3 h	Max.	3 h	Max.	3 h	Max.
<b>Nitrile 1</b>	3,7 ± 0,3	14,1 ± 0,1	3,8 ± 0,2	14,5 ± 0,7	3,9 ± 0,3	15,3 ± 0,7	4,3 ± 0,4	13,5 ± 0,3
<b>Nitrile 2</b>	2,5 ± 0,4	14,4 ± 1,6	2,2 ± 0,4	12,8 ± 1,1	3,0 ± 0,8	10,8 ± 0,9	3,3 ± 0,2	10,4 ± 0,2
<b>Nitrile 3</b>	2,5 ± 0,4	14,4 ± 1,6	2,2 ± 0,4	12,8 ± 1,1	4,4 ± 0,5	8,9 ± 0,5	4,8 ± 0,3	8,8 ± 0,2
<b>Latex</b>	1,4 ± 0,4	1,8 ± 0,1	1,7 ± 0,2	2,8 ± 0,6	1,3 ± 0,9	2,3 ± 0,4	2,2 ± 0,3	2,7 ± 0,2
<b>Néoprène</b>	1,3 ± 0,2	5,6 ± 0,4	1,3 ± 0,2	4,7 ± 0,4	1,4 ± 0,2	5,8 ± 0,3	1,2 ± 0,2	5,8 ± 0,3

Après avoir mis en évidence l'effet des solutions de nanoparticules sur les matériaux de gants, il est intéressant de déterminer si les nanoparticules ont un effet sur le gonflement. Pour se faire, les suspensions sont filtrées par ultrafiltration (Amicon Ultra-4, 3kDa, Millipore) pour séparer les nanoparticules du liquide porteur. Ensuite, des mesures d'allongement sont réalisées en respectant le protocole utilisé précédemment. Pour des raisons matérielles, ces tests sont menés uniquement avec le nitrile 1 et le nitrile 2 dans les solutions filtrées de nAu-5, de nAu-50, et de nAg.

Les résultats obtenus avec le nitrile 1 immergé dans la solution de nAg et dans la solution filtrée correspondante sont représentés à la Figure 16. Bien que l'allongement soit identique jusqu'à environ 40 heures d'immersion, il apparaît clairement ensuite une différence importante qui se traduit par un plateau atteignant  $15,3 \pm 0,7$  % pour la solution de nAg et  $10,4 \pm 0,3$  %. La même observation est faite dans les solutions de nAu-50 et son filtrat,  $14,5 \pm 0,7$  % et  $10,6 \pm 0,4$  % respectivement. Par contre, il n'y a aucune différence entre la solution de nAu-5 et sa solution filtrée. En ce qui concerne le nitrile 2, la différence dans l'allongement maximal n'est visible qu'avec la solution de nAu-5 ( $14,4 \pm 1,6$  %), et sa solution filtrée ( $10,4 \pm 0,6$  %). À la lumière de ces résultats contradictoires, il est difficile de conclure sur l'effet des nanoparticules dans le phénomène de gonflement. Pour tenter de répondre à cette question, une comparaison des coefficients de diffusion est nécessaire (voir ci-dessous, Figure 17).



**Figure 16 - Variation de l'allongement du nitrile 1 en fonction du temps d'immersion dans la solution de nAg et dans la solution filtrée (f/nAg).**

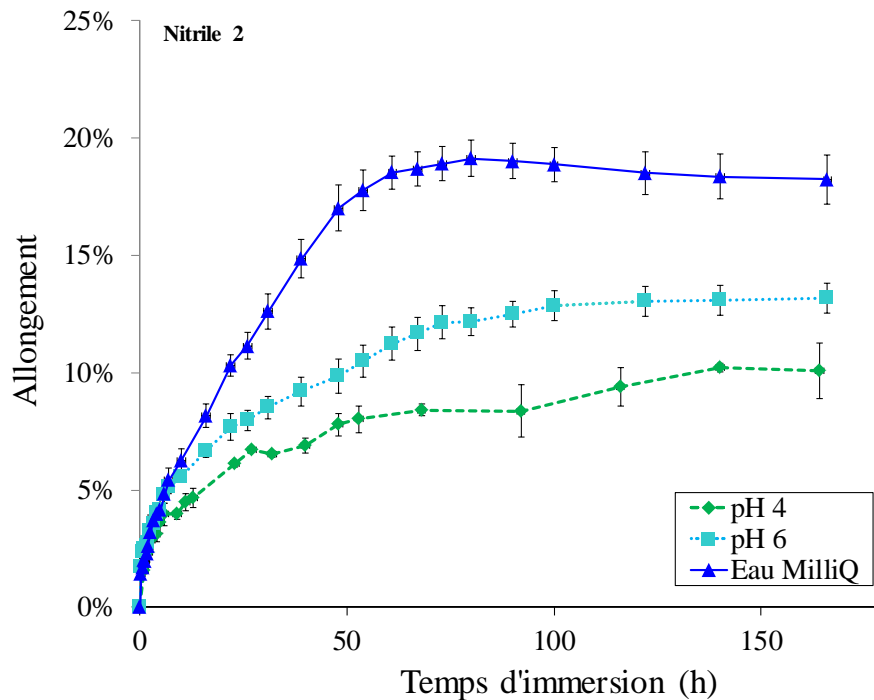
À des fins de comparaison, des mesures d'allongement sont aussi prises avec des échantillons immergés dans de l'eau MilliQ, liquide porteur des nanoparticules (courbe en pointillés à la Figure 15). À l'instar des suspensions de nanoparticules, le comportement de la courbe obtenue est identique à celui observé avec les solutions de nanoparticules. Le Tableau 16 rassemble les valeurs des allongements après 3 h et au plateau pour les cinq matériaux dans l'eau MilliQ. Le nitrile 2 est le plus sensible à l'immersion dans l'eau puis le nitrile 1 et le nitrile 3 qui aux écarts-types près gonflent identiquement. Comme pour les solutions de nanoparticules, le néoprène et le latex sont moins solubles. Les temps d'immersion pour atteindre l'allongement maximal sont respectivement 144 heures pour le nitrile 1, 61 heures pour le nitrile 2, 24 heures pour le nitrile 3, 112 heures pour le latex et 136 heures pour le néoprène. Après trois heures d'immersion dans l'eau MilliQ, les trois échantillons en nitrile ont le même taux d'allongement (3,7 %) alors que pour le latex et le néoprène, il se situe autour de 2 %. Là encore, sans détermination des coefficients de diffusion de chaque solution, il est difficile de conclure sur les effets des nanoparticules dans le phénomène de gonflement.

**Tableau 16 – Valeurs des allongements après 3 h et des allongements maximaux pour les cinq matériaux dans l'eau MilliQ (M ± ET).**

	Allongement (%)	
	3 h	Max.
<b>Nitrile 1</b>	3,8 ± 0,8	13,5 ± 1,7
<b>Nitrile 2</b>	3,7 ± 0,5	18,7 ± 0,8
<b>Nitrile 2</b>	3,7 ± 0,5	10,1 ± 0,8
<b>Latex</b>	1,8 ± 0,2	2,9 ± 0,4
<b>Néoprène</b>	2,0 ± 1,0	7,1 ± 0,8

Afin de simuler la sueur produite lors du port de gants de protection jetables, la solution d'échantillonnage utilisée pour les tests de pénétration est une solution physiologique. Celle-ci est en contact direct avec l'échantillon tout au long du test qui est soumis à un phénomène de gonflement. De même que pour les solutions de nanoparticules et l'eau MilliQ, des mesures d'allongement sont réalisées dans deux solutions physiologiques de pH 4 et pH 6. Cependant pour les tests de pénétration, seule la solution physiologique de pH 6 est utilisée.

Les courbes obtenues (Figure 17) sont semblables à celles présentées précédemment. Il est clairement observé que les deux solutions physiologiques atteignent des plateaux bien inférieurs à celui de l'eau et pour des temps d'immersion comparables (eau MilliQ : 60 heures, pH 4 et pH 6 : 70 heures). Plus le pH est acide, plus le plateau diminue. L'ensemble des valeurs obtenues avec tous les matériaux et la solution physiologique de pH 6 est reporté au Tableau 17. L'effet du pH est identique quel que soit le matériau de gants. La présence d'acide lactique dans la solution physiologique peut expliquer ce résultat. En effet, l'acide lactique, qui est un acide faible, se dissocie dans l'eau pour donner un ion lactate qui possède un volume molaire relativement important comparé à celui de la molécule d'eau. Comme l'a montré Seehra et coll. (2012) pour des alcanes, la présence de molécules volumineuses dans la solution physiologique peut être la cause de la diminution de l'allongement [75].



**Figure 17 - Variation de l'allongement du nitrile 2 en fonction du temps d'immersion dans les solutions physiologiques (pH 4 et pH 6) et dans l'eau MilliQ.**

**Tableau 17 – Comparaison des valeurs d'allongements maximaux pour les cinq matériaux dans la solution physiologique pH 6 et l'eau MilliQ (M ± ET).**

	Allongement (%)	
	Solution pH 6	Eau MilliQ
<b>Nitrile 1</b>	7,9 ± 0,6	13,5 ± 1,7
<b>Nitrile 2</b>	13,0 ± 0,6	18,7 ± 0,8
<b>Nitrile 3</b>	7,9 ± 0,2	10,1 ± 0,8
<b>Latex</b>	2,6 ± 0,4	2,9 ± 0,4
<b>Néoprène</b>	5,1 ± 0,5	7,1 ± 0,8

Les données obtenues lors des mesures d'allongement permettent de déterminer les coefficients de diffusion moyens pour chaque solution en contact avec les matériaux de gants. La méthodologie de calcul des coefficients de diffusion est basée sur une approximation d'une solution de la deuxième loi de Fick et se présente sous la forme [76] :

$$D \cong \frac{\pi \times e^2 \times p^2}{16}$$

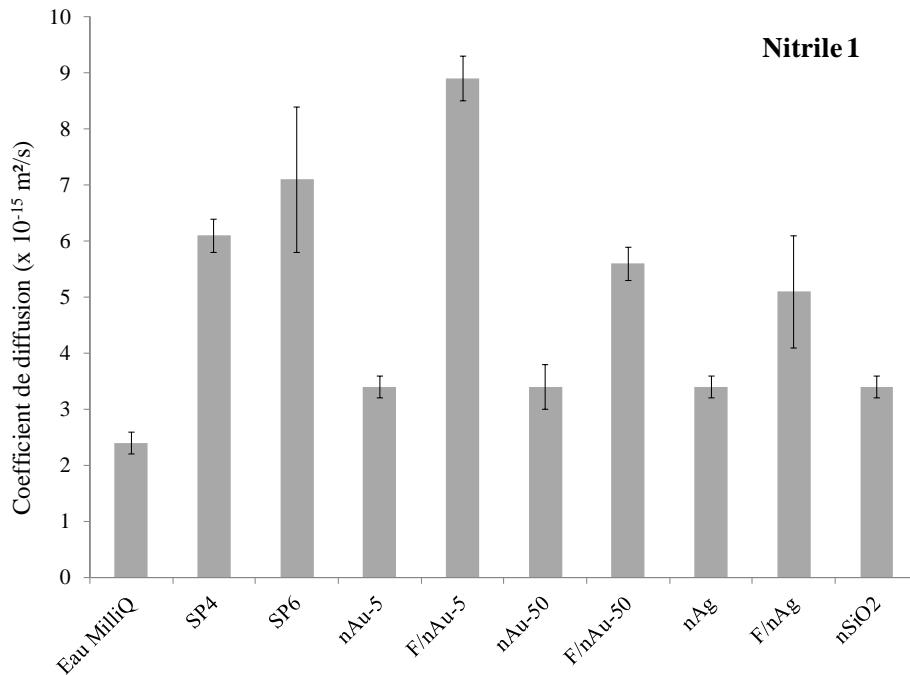
avec  $p$  la pente de la courbe  $(L_t - L_0)/(L_\infty - L_0)$  en fonction de  $\sqrt{t}$  et  $e$  l'épaisseur de l'échantillon.

La Figure 18 présente les coefficients de diffusion de toutes les solutions étudiées avec le nitrile 1. Tout d'abord, les coefficients de diffusion obtenus sont faibles, de l'ordre de  $10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s alors que pour des solvants organiques comme l'acétone, ils sont de l'ordre de  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s [65]. Avec les solutions de nanoparticules, les résultats sont comparables, aux écarts-types près. Elles se diffusent donc de la même manière dans ce matériau ( $3,4 \times 10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s). Il serait facile de conclure que les additifs du liquide porteur ou les nanoparticules ne jouent aucun rôle. Cependant, en comparant ces résultats avec une référence, l'eau MilliQ ( $2,4 \times 10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s), la diffusion semble légèrement plus importante dans les solutions de nanoparticules. Pour valider l'hypothèse des effets des nanoparticules ou du liquide porteur, les coefficients de diffusion des solutions filtrées (sans nanoparticule) sont calculés. Quelle que soit la suspension de nanoparticules de départ, le coefficient de diffusion de la solution filtrée correspondante est systématiquement supérieur. Par exemple, le coefficient de diffusion est de  $(3,4 \pm 0,2) \times 10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s pour la solution de nAu-5 et de  $(8,9 \pm 0,4) \times 10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s pour sa solution filtrée. Il est possible que les nanoparticules fassent un effet barrière réduisant ainsi la diffusion du liquide porteur dans l'échantillon de gant. En ce qui concerne les solutions de particules d'or, les solutions filtrées correspondantes n'ont pas le même coefficient de diffusion. Cette différence est probablement due à des compositions chimiques des liquides porteurs (additifs jouant le rôle de stabilisant) non similaires. Pour valider cette hypothèse, des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) ont été réalisées, en sous-traitance, sur les solutions de nanoparticules et les solutions filtrées (résultats

non présentés ici). Les analyses montrent effectivement une légère différence entre les spectres infrarouges de la solution filtrée de nAu-5 et ceux de nAu-50. Cette différence apparaît pour un nombre d'ondes compris entre 2000 et 2500  $\text{cm}^{-1}$ .

Enfin, en ce qui concerne les solutions physiologiques, le calcul des coefficients de diffusion confirme l'effet du pH sur le phénomène de gonflement. Aux incertitudes près, le coefficient de diffusion pour les solutions physiologiques est semblable, mais apparaît trois fois plus important ( $7,1 \pm 1,3 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ , que dans l'eau MilliQ ( $2,4 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Comme mentionné ci-dessus, cet effet est possiblement dû à la présence d'ion lactate dans la solution physiologique.

L'ensemble des coefficients de diffusion obtenus avec les solutions de nanoparticules ou leur solution filtrée et tous les matériaux sont rassemblés au Tableau 18. Quelle que soit la solution colloïdale, celle-ci se diffuse beaucoup plus rapidement dans le néoprène puis dans le latex et enfin dans les modèles de gant en nitrile. Cette caractéristique du néoprène est possiblement due à sa faible résistance aux produits chimiques [77]. Le comportement des trois modèles de nitrile n'est pas identique pour une solution donnée. Si les coefficients de diffusion obtenus avec le nitrile 1 sont les mêmes, quelle que soit la solution de nanoparticules, les gants nitrile 2 et nitrile 3 sont plus sensibles aux solutions de nAg et nSiO<sub>2</sub>. Enfin, le nitrile 2 n'est pas sensible aux solutions sans nanoparticule contrairement au nitrile 1. Ces résultats sont attribuables aux différences de compositions chimiques des modèles en nitrile en matière de charges de renfort [67, 68].



**Figure 18 - Coefficients de diffusion des différentes solutions testées (eau MilliQ, solutions physiologiques, solutions de nanoparticules et leurs filtrats (notés f/)) avec le nitrile 1.**

**Tableau 18 – Coefficients de diffusion calculés pour chaque matériau dans les solutions de nanoparticules (M ± ET) (N/D : non disponible).**

	Coefficient de diffusion ( $\times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ )						
	nAu-5	f/nAu-5	nAu-50	f/nAu-50	nAg	f/nAg	nSiO <sub>2</sub>
<b>Nitrile 1</b>	3,4 ± 0,2	8,9 ± 0,4	3,4 ± 0,4	5,6 ± 0,3	3,4 ± 0,2	5,1 ± 1,0	3,4 ± 0,2
<b>Nitrile 2</b>	3,9 ± 0,4	5,3 ± 0,8	4,6 ± 0,4	4,6 ± 0,4	6,1 ± 0,8	5,3 ± 0,5	6,9 ± 0,5
<b>Nitrile 3</b>	1,3 ± 0,1	N/D	1,5 ± 0,1	N/D	12,7 ± 1,1	N/D	12,7 ± 1,3
<b>Latex</b>	32,7 ± 3,0		8,4 ± 0,3		20,2 ± 0,6		38,3 ± 11,5
<b>Néoprène</b>	124,0 ± 19,5		193,8 ± 29,8		124,0 ± 14,3		89,6 ± 5,9

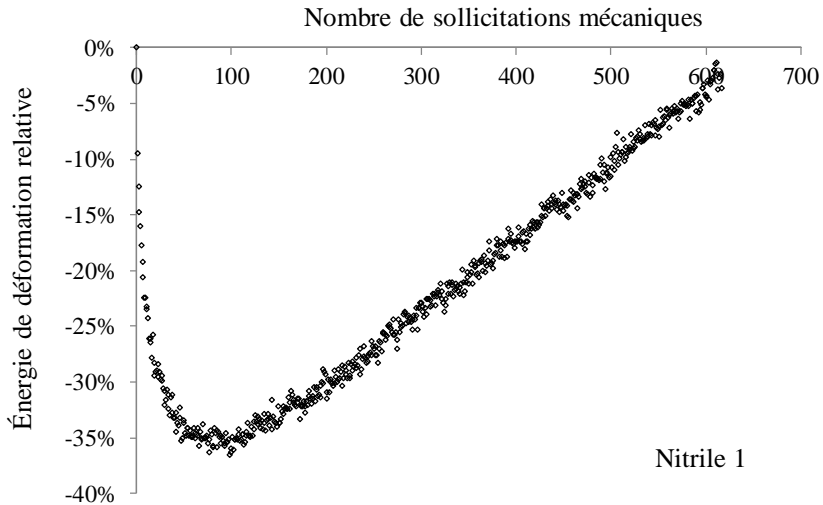
### 3.5 Effets des déformations mécaniques sur les matériaux de gants

Lors de leur utilisation dans un contexte d'activités professionnelles, les gants sont exposés à un grand nombre de contraintes, en particulier celles d'origine mécanique. Ils peuvent être soumis à des déformations correspondant à l'exercice d'un mouvement de flexion répétitif (ouverture et fermeture) de la main. Ces sollicitations peuvent conduire à une réduction de ses propriétés mécaniques, s'apparentant à un phénomène de fatigue. Les trois prochaines sections présentent les résultats mettant en évidence cet endommagement dû au chargement cyclique du gant par le calcul de l'énergie de déformation, l'étude des modifications de surface et la variation du taux de cristallinité.

#### 3.5.1 Énergie de déformation

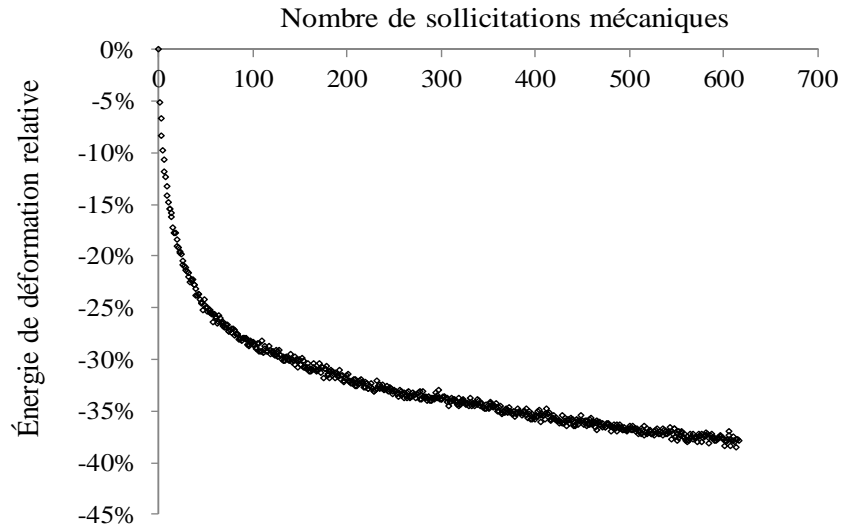
Cette méthode d'analyse du comportement mécanique consiste à mesurer l'énergie de déformation pour chaque sollicitation mécanique et d'en comprendre son évolution au cours du temps. Pour le nitrile 1, une diminution importante de l'énergie de déformation est observée au cours des 100 premières déformations avant d'atteindre un minima correspondant à une perte d'environ 36 % (Figure 19). Sur les dix premières déformations, le phénomène correspond à l'effet Mullins [48]. Certaines chaînes de polymères atteignent leur limite d'extensibilité et cèdent lors des premières sollicitations, ce qui entraîne une diminution de l'énergie à fournir pour une même contrainte [78]. Ensuite, entre 10 et 100 déformations, l'énergie continue à diminuer. Cela est possiblement dû à une perte d'intégrité de la surface par abrasion ce qui diminue progressivement l'épaisseur de l'échantillon. Des tests complémentaires seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse. Enfin, à partir de 100 déformations, une augmentation très significative de l'énergie est observable. Cela se traduit par une rigidification de l'échantillon et possiblement une cristallisation sous contrainte qui prend l'ascendant sur l'abrasion du matériau

bien que celle-ci se poursuive [70]. Cette hypothèse sera étudiée dans la sous-section 3.5.3. Une augmentation de la cristallinité et donc de la rigidité d'un matériau élastomère entraîne une perte d'intégrité mécanique ce qui pourrait faciliter le passage des nanoparticules à travers l'échantillon [48, 54].



**Figure 19 – Variation de l'énergie de déformation du nitrile 1 en fonction du nombre de sollicitations mécaniques.**

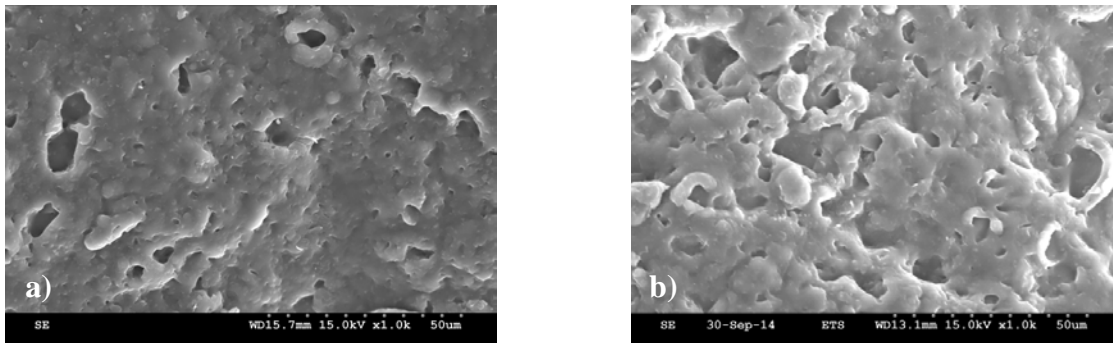
Pour le nitrile 3, le latex et le néoprène, le comportement est identique, bien que moins prononcé. Les minima obtenus sont respectivement à -22 %, -27 % et -19 %. Il faut noter aussi que ces minima ne se produisent pas au même nombre de sollicitations. Il se produit à 88 sollicitations pour le nitrile 3, à 100 pour le latex et à 56 pour le néoprène. Pour le nitrile 2, il n'y a aucun extremum d'atteint pendant la durée du test (Figure 20) et la perte d'énergie est évaluée à 39 % après 620 sollicitations. Il est possible que l'épaisseur du matériau combiné à sa composition chimique ne permette pas une cristallisation sous contraintes.



**Figure 20 - Variation de l'énergie de déformation du nitrile 2 en fonction du nombre de sollicitations mécaniques.**

### **3.5.2 Modification des propriétés de surface**

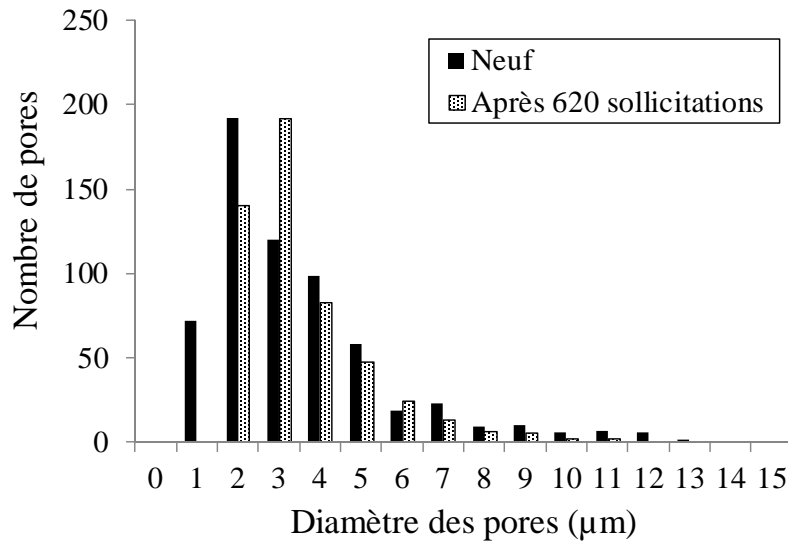
L'étude de la modification de l'aspect de surface est réalisée par une observation au microscope électronique à balayage de la surface externe des échantillons, celle en contact avec la sonde de déformation. Comme le montre la Figure 21, il y a une augmentation significative du nombre des pores après trois heures de sollicitations mécaniques cycliques. Cette augmentation représente autant de points de faiblesse dans la structure du gant pouvant favoriser une entrée massive de nanoparticules [48].



**Figure 21 - Images MEB de la surface externe des gants nitrile 1 a) neuf et b) après 3 h de sollicitation mécanique.**

Les observations qualitatives faites précédemment sont confirmées quantitativement par le traitement d'image (Figure 22). La distribution de la taille des pores provenant du nitrile 1 neuf est centrée sur 2  $\mu\text{m}$  de diamètre. Après 620 sollicitations mécaniques (3 heures de test), la distribution est décalée vers la droite et se retrouve centrée sur 3  $\mu\text{m}$ .

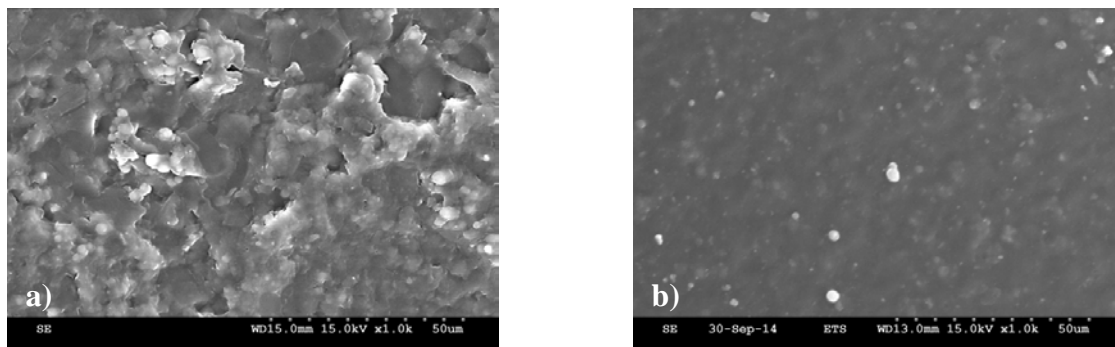




**Figure 22 - Distribution de la taille des pores sur la surface externe du nitrile 1 neuf et après 620 sollicitations mécaniques.**

La difficulté de caractérisation des imperfections de surface a limité cette étude à la surface externe du nitrile 1 et du nitrile 2. Dans le cas du nitrile 2, il y a une légère diminution de la surface totale des imperfections après trois heures de sollicitations ce qui peut s'expliquer par une abrasion du matériau entraînant une possible perte d'épaisseur.

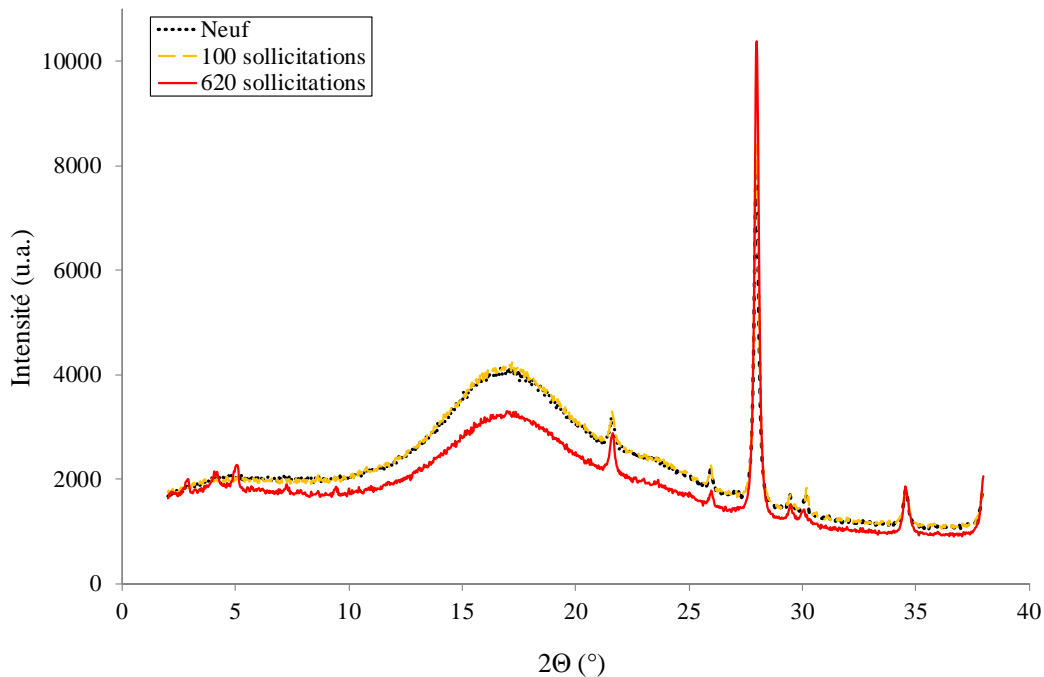
Bien qu'une caractérisation quantitative n'ait pas été possible, il est intéressant de voir le changement sur la surface interne du nitrile 2 après avoir été porté pendant trois heures dans des conditions de travail en laboratoire (Figure 23b). En comparant avec un échantillon neuf (Figure 23a), la totalité des imperfections de surface ont disparu, ce qui prouve que l'effet des mouvements de la main, renforcé par la présence de sueur, affecte grandement l'intégrité des gants de protection.



**Figure 23 - Images MEB de la surface interne des gants nitrile 2 a) neuf et b) après une utilisation de 3 h en condition de travail.**

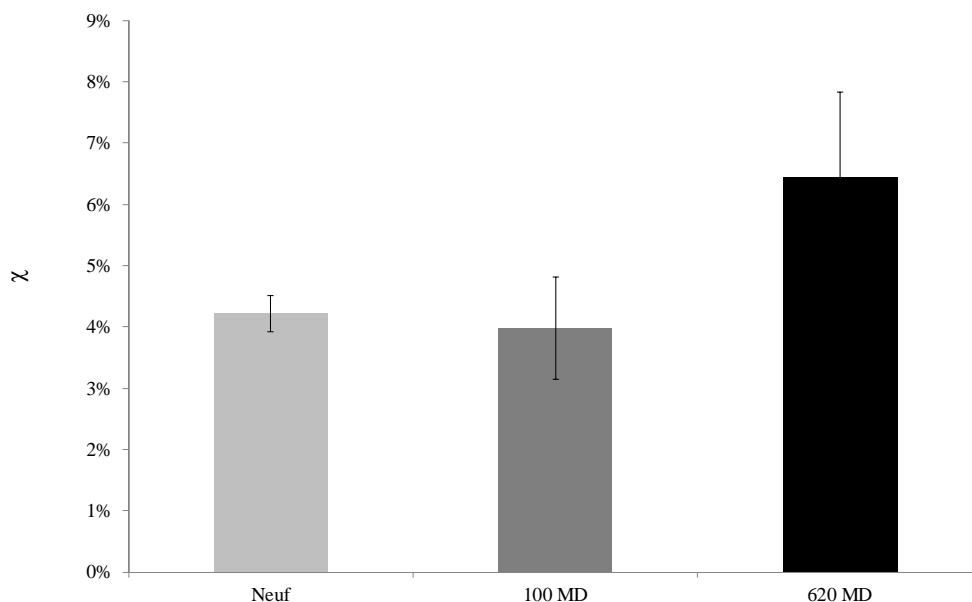
### 3.5.3 Variation du taux de cristallinité

Les courbes d'énergie de déformation ont mis en évidence un phénomène pouvant s'apparenter à de la cristallisation sous contrainte. Pour valider cette hypothèse, les échantillons de gants – neufs, déformés 620 fois ou à un nombre correspondant au minima d'énergie de déformation – sont analysés au diffractomètre à rayons X. Les spectres typiques obtenus pour le latex sont représentés à la Figure 24. Il est possible de distinguer les bosses amorphes et les pics cristallins. Pour une même intensité des pics cristallins, cette figure montre une bosse amorphe moins importante pour l'échantillon de latex ayant été soumis à 620 sollicitations. Cela indique que le taux de cristallinité a augmenté par rapport à celui de l'échantillon neuf.



**Figure 24 - Comparaison de spectres de diffraction des rayons X des échantillons de latex neufs ou soumis à des sollicitations mécaniques.**

La Figure 25 présente les taux de cristallinité obtenus en utilisant la formule de calcul décrite à la sous-section 2.3.6. Les échantillons neufs et déformés 100 fois ont le même taux de cristallinité situé autour de 4 %. Par contre, après 620 sollicitations, ce taux augmente pour atteindre plus de 6 %. Ces résultats confirment bien le processus de cristallisation sous contrainte du latex. Il est plus difficile d'obtenir cette conclusion avec les gants en nitrile, car ils sont moins assujettis à ce phénomène et les variations de cristallinité ne sont pas significatives. Elles peuvent se produire, mais à des variations de taux si faibles que la sensibilité de la technique d'analyse ne peut pas les détecter.



**Figure 25 – Taux de cristallinité du latex neuf, déformé 100 et 620 fois.**

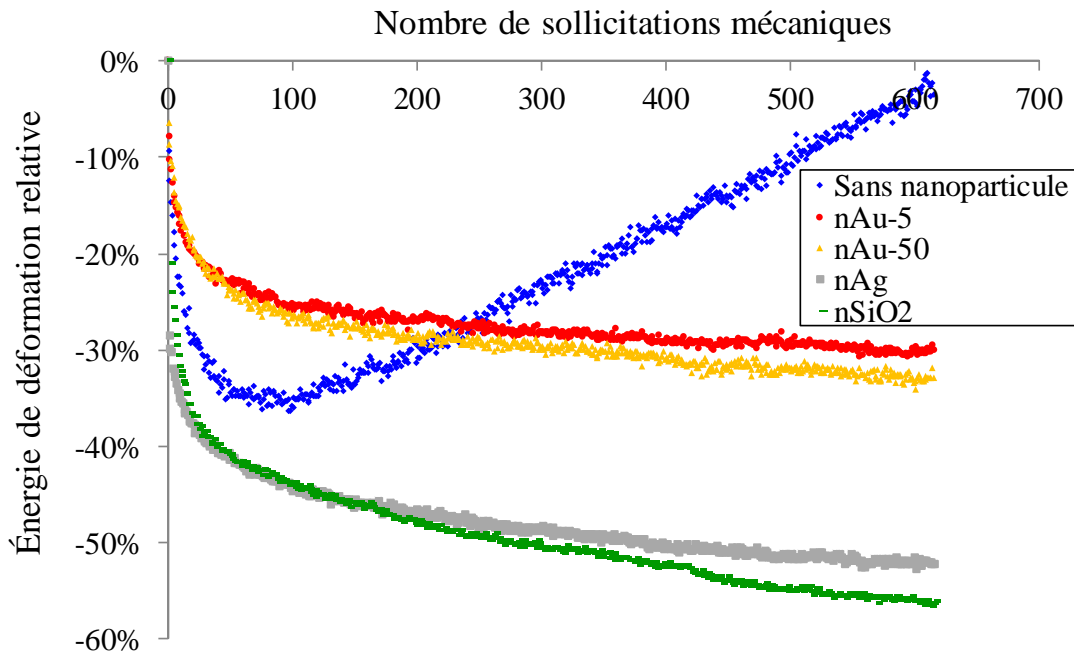
### **3.6 Effets combinés des sollicitations mécaniques et des solutions de nanoparticules sur les matériaux de gants**

L'étude des effets combinés des sollicitations mécaniques et de l'exposition aux solutions de nanoparticules sur les matériaux de gants n'a pu être réalisée qu'en étudiant l'énergie de déformation. En effet, pour ne pas contaminer les appareils d'analyse (possible aérolisation de nanoparticules restantes sur les échantillons), aucune prise de données n'a été réalisée par diffraction des rayons X ou par MEB.

La Figure 26 compare les variations de l'énergie de déformation du nitrile 1 avec et sans mise en contact avec des solutions de nanoparticules. Tout d'abord, avec les solutions de nanoparticules, il n'y a pas de minimum qui se forme aux alentours des 100 sollicitations. En contact avec une solution de nanoparticules, l'échantillon est soumis à du gonflement. Les chaînes polymères se séparent progressivement, relarguant dans la solution une partie des additifs chimiques contenus dans la matrice polymère, ce qui conduit à un affaiblissement de la membrane. Ce phénomène semble atténuer, voire faire complètement disparaître la cristallisation sous contrainte. Les mêmes observations peuvent être faites pour les autres matériaux, à quelques exceptions près. En effet, une faible augmentation de l'énergie de déformation est visible après un minimum dans le cas du nitrile 3 et du néoprène en contact avec une solution de nAu-5 (Figure 27). Cette augmentation devient très significative dans le cas du latex puisqu'elle est supérieure à celle de l'échantillon neuf (Figure 28). Un gain de 10 % est même mesuré par rapport à un échantillon neuf après 620 sollicitations mécaniques. Ce résultat est en accord avec les valeurs d'allongement présentées au Tableau 15 qui indiquent le faible gonflement du latex dans cette

solution. Il est aussi à noter un décalage dans le minimum d'énergie de déformation, qui se situe à 60 sollicitations au lieu de 100 pour l'échantillon sans solution.

Alors que pour les autres matériaux de gants l'effet des solutions est semblable sur la variation de l'énergie de déformation (excepté avec la solution de nAu-5), pour le nitrile 1, deux groupes de solutions apparaissent : les solutions de nanoparticules d'or (nAu-5 et nAu-50) et les solutions de nAg et de nSiO<sub>2</sub>. Pour chaque groupe de solutions, leurs énergies de déformation se superposent aux écarts-types près (Figure 26). Il est difficile de conclure sur les causes de ces effets (liquides porteurs ou nanoparticules) et des analyses complémentaires devront être menées.



**Figure 26 - Variation de l'énergie de déformation du nitrile 1 en contact ou non avec les solutions de nanoparticules.**

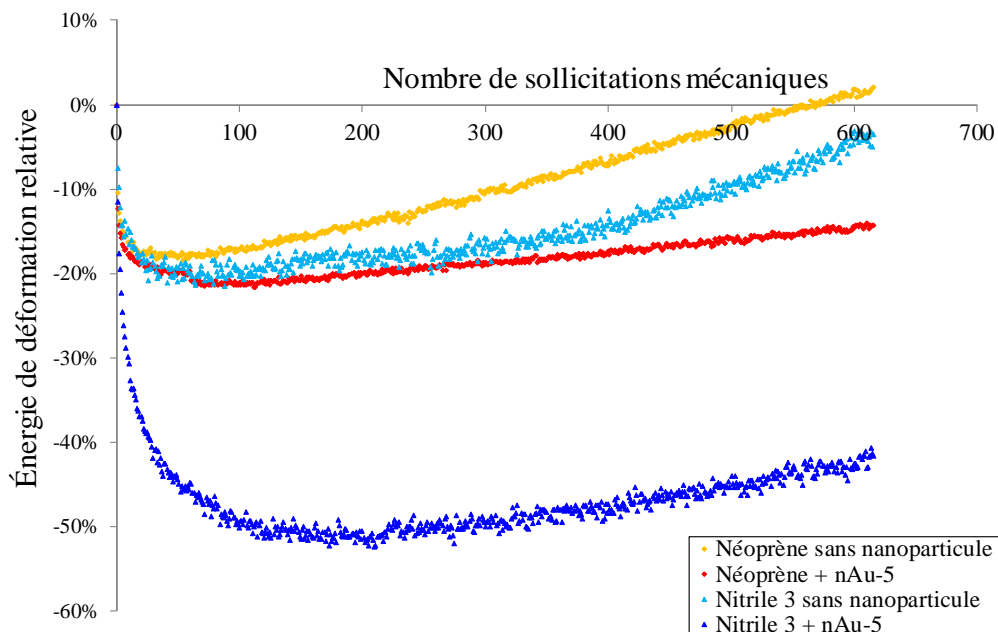


Figure 27 - Variation de l'énergie de déformation du néoprène et du nitrile 3 en contact ou non avec une solution de nAu-5.

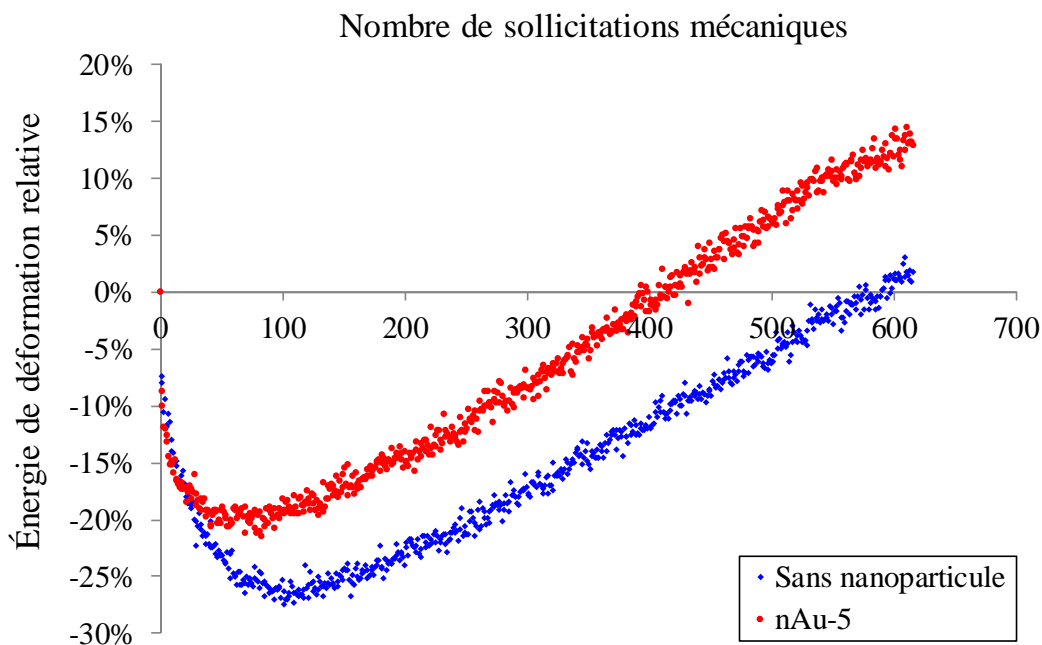


Figure 28 - Variation de l'énergie de déformation du latex en contact ou non avec une solution de nAu-5.



## 4. DISCUSSION

Après la présentation des différents protocoles expérimentaux et des résultats obtenus, les paragraphes suivants reprennent les objectifs et plusieurs aspects qui ont fait l'originalité de cette étude sans omettre de discuter de certains paramètres limitatifs.

### 4.1 Choix des matériaux, méthode d'analyse et protocole d'échantillonnage

L'objectif principal de cette étude était de mesurer l'efficacité des gants de protection contre les nanoparticules dans des conditions simulant leur utilisation en milieu de travail. Pour cela, un banc d'essai a été développé pour simuler le port des gants de protection par des travailleurs en contact avec des solutions de nanoparticules. Ce montage expérimental permet aussi de reproduire partiellement le microclimat qui se crée à l'intérieur des gants lors de son utilisation. En effet, alors que la surface externe des échantillons de gants est en contact avec la solution de nanoparticules, la face interne est en contact avec une solution physiologique simulant la sueur. C'est dans cette solution saline que les nanoparticules ayant traversé l'échantillon sont recueillies. Toutefois, plusieurs autres paramètres externes pourraient faire l'objet de recherche, par exemple, la température. Il serait intéressant de connaître les effets cumulés des sollicitations mécaniques, de la solution colloïdale de nanoparticules et de la solution physiologique, à une température voisine de celle mesurée à l'intérieur d'un gant lors de son utilisation.

Les choix des matériaux de gants ont été dictés par leur utilisation prépondérante en milieu de travail du fait de leur résistance plus ou moins avérée aux produits chimiques. Cinq modèles de gants avaient été sélectionnés : trois en nitrile, un en latex et un en néoprène, tous d'épaisseurs différentes. Cette sélection permet de formuler des recommandations plus larges et offrir plus de choix aux travailleurs manipulant différents types de nanoparticules. Par contre, plusieurs inconvénients sont apparus assez rapidement. Dans un même lot, voire une même boîte (nitrile 1), le comportement des gants en contact avec une solution n'est pas identique. Cela a aussi été mis en évidence par les tests de pénétration. Plusieurs facteurs peuvent expliquer ces différences comme par exemple, le vieillissement des gants dans les boîtes ou encore un processus de fabrication, au regard de la composition chimique, possiblement variable.

En ce qui concerne les nanoparticules, le choix s'était porté sur des particules à forme géométrique simple (sphérique), simplifiant la compréhension des phénomènes de pénétration, mais aussi sur des nanoparticules en bâtonnets comme la nanocellulose cristalline. Les concentrations des solutions en nanoparticules étaient relativement faibles (50 ppm) hormis pour la solution de  $n\text{SiO}_2$ . Cela peut expliquer le non-passage des nanoparticules. Cependant, il est important de signaler que des concentrations beaucoup plus importantes sont utilisées dans l'industrie. De plus, dans un complément de recherche, il serait intéressant de mesurer les effets de forme et de charge des nanoparticules sur leur pénétration à travers les gants de protection. Par exemple, des nanotubes de carbone au profil effilé et d'une très grande dureté pourraient peut-être pénétrer plus facilement les membranes élastomères.

À notre connaissance, très peu d'études sont menées sur l'intégrité des matériaux élastomères en contact avec une solution physiologique. Les résultats d'allongement montrent des effets significatifs sur le gonflement, entraînant un affaiblissement de la structure polymérique. L'utilisation d'une solution saline comme solution d'échantillonnage est un aspect très original de cette recherche, mais qui présente certains défis. En effet, pour pouvoir détecter et caractériser les nanoparticules ayant traversé l'échantillon, il faut connaître parfaitement leur stabilité dans la solution. Il a été mis en évidence que l'analyse de solutions d'échantillonnage doit se faire dans un intervalle de 4 à 5 jours après les tests de pénétration. Après cette période, les nanoparticules s'agrègent et s'agglomèrent.

Un échantillonnage rigoureux est un point fondamental de la réussite de cette étude. Tout d'abord, il a fallu s'affranchir des problèmes d'adsorption (chimisorption ou physisorption) des nanoparticules sur les flacons récepteurs des solutions d'échantillonnage. Il apparaît que chaque nanoparticule ne réagit pas de la même façon selon le flacon. Les solutions d'échantillonnage issues des tests de pénétration avec les nAu-5 et les nAu-50 sont mieux récupérées dans des flacons en verre, les nAg dans des flacons en polyéthylène haute densité et enfin, les nSiO<sub>2</sub> et les NCC dans des flacons en polypropylène. Bien qu'un choix judicieux limite les pertes de nanoparticules dans les flacons, d'autres pertes peuvent avoir lieu durant tout le processus d'échantillonnage. Un protocole a donc été mis en place pour déterminer un coefficient de perte permettant d'ajuster les valeurs données par l'ICP-MS et l'ICP-OES. Malgré l'ensemble des précautions mises en place pour déterminer exactement la quantité de nanoparticules ayant traversé l'échantillon de gant, cette étude ne tient pas compte des particules qui ont pénétré, mais qui restent accrochées à la face interne du gant, demeurant donc en contact avec la peau.

Particulièrement pour la nanocellulose cristalline, plusieurs stratégies d'évaluation de la concentration dans la solution d'échantillonnage ont été évaluées. La détection du carbone est très difficile à cause de la présence importante de carbone organique (gants) et carbone inorganique (CO<sub>2</sub>, HCO<sup>3-</sup>, CO - naturellement dans l'eau). Dans un premier temps, le marquage fluorescent des NCC a été choisi. Cependant, la présence de fluorophores libres, c'est-à-dire non attachés aux NCC, pouvait être mesurée sans pour autant faire preuve du passage de la nanocellulose cristalline. Ensuite, la mesure de traces d'éléments inorganiques (chrome) dans la structure des NCC a été envisagée. Dans ce cas, leurs concentrations sous forme de trace ne permettent pas de détecter un transfert significatif des métaux à travers les gants, du moins par rapport aux concentrations des traces de métaux dans l'eau et dans les acides, nécessaires pour l'analyse par l'ICP-MS.

Bien que trois répliques aient été faites pour chaque test de pénétration, les résultats laissent apparaître une hétérogénéité du signal relative aux concentrations détectées par l'ICP-MS. Un gant peut laisser passer des nanoparticules alors qu'un autre semble plus protecteur. Il est donc indispensable d'augmenter le nombre de tests pour mieux quantifier cette variabilité et obtenir des résultats statistiques mieux interprétables. Les contraintes de temps associées à un trop grand nombre de tests montrent bien les limites de ce genre de projet. Bien que cette étude permette d'évaluer l'efficacité de plusieurs modèles de gants en contact avec plusieurs types de nanoparticules, il est limité quant à la compréhension des interactions microstructurales entre les nanoparticules et les chaînes élastomères. Comme le montrent les sous-sections 3.4, 3.5 et 3.6, la compréhension des mécanismes et de la cinétique de transport se fait principalement par une



approche macro. Pour approfondir cette étude, il serait intéressant, par exemple, de se limiter à deux modèles de gants et à un maximum d'un ou deux types de nanoparticules et ainsi multiplier le nombre de tests et de méthodes d'analyse (microtomographie, microscope à force atomique, etc.).

## 4.2 Pénétration des nanoparticules : efficacité des gants de protection

Évaluer l'efficacité des gants de protection contre les nanoparticules était l'objectif central de ce projet et il n'est rendu possible qu'en atteignant le troisième objectif spécifique qui est d'obtenir suffisamment de données quantitatives afin d'émettre des recommandations quant au choix des gants de protection en cas de risque d'exposition à des nanoparticules.

Pour arriver à des résultats interprétables, un protocole de perte a été mis en place pour évaluer au mieux la quantité réelle de nanoparticules ayant traversé l'échantillon. Il a été déterminé pour chaque type de nanoparticules.

Les mesures des concentrations dans la solution d'échantillonnage laissent paraître des comportements très différents selon le modèle de gant et le type de nanoparticules. En ce qui concerne les modèles nitrile 2, en latex et en néoprène, ils semblent tous trois ne pas laisser passer les nanoparticules d'or et d'argent. Il est fort probable que cette efficacité soit due à une épaisseur déterminante dans le passage des nanoparticules (117  $\mu\text{m}$ , 123  $\mu\text{m}$  et 397  $\mu\text{m}$  pour le nitrile 2, le latex et néoprène respectivement). En ce qui concerne le néoprène et le latex, les mesures de gonflement ont également montré une faible solubilité entre le matériau de gant et les solutions de nanoparticules.

Les modèles en nitrile 1 et 3 présentent plus d'incertitude quant à leur efficacité contre les nanoparticules. Bien que le nitrile 1 semble efficace contre les nAu-50, il est totalement à rejeter pour se protéger contre les nAu-5 et son efficacité est médiocre contre les nAg. Il apparaît un possible effet de la taille des nanoparticules (nAu-5 et nAu-50), mais aussi de la composition chimique du liquide porteur (nAu-50 et nAg). Bien qu'il soit principalement composé d'eau MilliQ, le liquide porteur contient différents additifs chimiques, utilisés comme stabilisants, qui peuvent jouer un rôle déterminant dans la cinétique de passage des nanoparticules à travers l'échantillon de gant.

Malgré une épaisseur similaire, le nitrile 3 présente un comportement distinct par rapport au nitrile 1. Contrairement à ce dernier, il présente une bonne efficacité contre les nanoparticules d'argent, mais celle-ci est médiocre contre les nAu-50 et les nAu-5. Ces différences peuvent trouver une explication dans la composition chimique des matrices élastomères et en particulier dans celle des charges de renfort.

Pour ces deux modèles de gants (nitrile 1 et nitrile 3), les concentrations significatives de nanoparticules dans la solution d'échantillonnage ne sont observées que dans deux tests sur trois, les concentrations dans le troisième étant inférieure à la LD de l'ICP-MS. Il est possible qu'en plus de la dégradation surfacique des échantillons due aux déformations mécaniques, des microfissures apparaissent dans la structure polymérique et conduisent à une augmentation du passage des nanoparticules. Alors que ce phénomène devrait se produire pour tous les

échantillons de gants testés, et donc aboutir au passage des nanoparticules à chaque test de pénétration, les résultats ne le confirment pas. Cela pourrait s'expliquer par une variabilité dans le procédé de fabrication des gants jetables en nitrile. Une comparaison de la composition chimique par spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) d'échantillons de nitrile 1, provenant de deux lots différents lors d'analyses antérieures, montre une différence significative dans la composition et la concentration des charges de renfort comme la silice, le zinc, le chlore ou encore le sodium (résultats non publiés).

La méthodologie indirecte de détection des NCC (par ultratrace de chrome) s'est avérée être inadéquate pour ce type d'étude. Les résultats non exploitables obtenus avec les NCC ne permettent pas de conclure sur la capacité de protection de ces modèles de gants ; des travaux complémentaires sont nécessaires pour lever cette incertitude.

Comme indiqué dans la sous-section 4.1, une multiplication des tests de pénétration permettrait de conclure plus fermement sur l'efficacité des gants contre les nanoparticules. Cependant, il faut bien noter que les conditions expérimentales sont beaucoup moins contraignantes que lors d'une utilisation réelle. En effet, la fréquence des déformations mécaniques (1 déformation toutes les 10 secondes) est plus faible qu'en milieu de travail. De plus, les nanoparticules sont en suspension dans de l'eau et non pas dans des solvants organiques qui peuvent se révéler beaucoup plus agressifs pour les gants de protection. Ces critères ont délibérément été choisis pour ne pas trop contraindre les matériaux de gants.

### **4.3 Phénomènes mécaniques et physico-chimiques facilitant le passage des nanoparticules**

Pour répondre au second objectif spécifique qui est l'acquisition de connaissances sur les mécanismes et la cinétique de pénétration des nanoparticules à travers les échantillons de gants, de nombreuses expériences ont été menées tant sur le comportement mécanique des matériaux que sur leurs modifications physico-chimiques. Deux paramètres expérimentaux ont particulièrement été étudiés : l'effet des solutions colloïdales de nanoparticules et des solutions physiologiques sur les matériaux, et l'effet des sollicitations mécaniques cycliques.

Lorsqu'un élastomère est mis en contact avec une solution, le gonflement de l'échantillon s'amorce instantanément. Afin de mesurer les effets de ce phénomène sur les matériaux de gants, des mesures de l'allongement ont été prises lorsque ceux-ci étaient immergés dans des solutions de nanoparticules ou dans une solution physiologique. En matière d'allongement avec les solutions de nanoparticules, les résultats les plus significatifs ont été observés avec les modèles de gants en nitrile (principalement le nitrile 1). Généralement, le nitrile 1 a une plus grande solubilité que le nitrile 2 qui gonfle respectivement davantage que le nitrile 3, le néoprène et enfin le latex. En normalisant les données mesurées par l'épaisseur d'un échantillon donnée, il est possible d'évaluer le coefficient de diffusion des solutions dans les matériaux. Pour le modèle nitrile 1, les solutions de nanoparticules se diffusent de manière identique. Pour connaître l'effet de la présence de nanoparticules dans le mécanisme de diffusion, des mesures d'allongement ont été prises dans des solutions filtrées (sans nanoparticule). Dans ce cas, le coefficient de diffusion est beaucoup plus important (presque 3 fois plus pour la solution filtrée de nAu-5).

Des mesures d'allongement ont aussi été réalisées dans des solutions physiologiques de pH 4 et pH 6. En les comparant avec les résultats obtenus dans de l'eau MilliQ, il apparaît qu'en présence d'ions dans la solution, le coefficient de diffusion augmente significativement. Il est approximativement multiplié par trois dans les solutions salines.

Si le gonflement provoqué par les solutions de nanoparticules avait déjà été mis en évidence dans des travaux antérieurs [67, 74], l'effet des nanoparticules, lui, ne l'avait pas été. Il est clair que la présence de nanoparticules diminue la diffusion du liquide porteur dans le matériau. D'autre part, en plus d'une fragilisation de la face externe du gant au contact avec les solutions des nanoparticules, sa face interne est aussi soumise à un gonflement dû à la sueur. À notre connaissance, ces résultats n'ont jamais fait l'objet d'une diffusion scientifique. Il serait donc indispensable de poursuivre cette partie de l'étude pour mieux comprendre l'impact de la sueur sur la dégradation des propriétés mécaniques des matériaux de gants de protection (résultats non présentés).

Les déformations mécaniques appliquées aux échantillons de gants pendant les tests de pénétration accélèrent la perte d'intégrité des membranes, que ce soit en regard de l'énergie de déformation, de la modification des imperfections de surface ou encore en augmentant la cristallinité de certains modèles de gants.

Comme cela a été montré dans la sous-section 3.5.1, les premières sollicitations mécaniques provoquent une rupture des chaînes les plus faibles et un réarrangement de la trame polymérique (effet Mullins). Ensuite, plusieurs comportements sont observés selon le type de matériaux testés. Après avoir atteint un minimum dans l'énergie nécessaire pour déformer l'échantillon, celle-ci tend à augmenter de façon significative jusqu'à la fin du test. Ce comportement est même observé avec du latex en présence de la solution de nanoparticules d'argent alors que, dans l'ensemble, la présence de solution sur la face externe ne permet plus cette augmentation de l'énergie de déformation. Beaucoup d'interrogations demeurent sur les mécanismes mis en jeu à l'échelle des chaînes macromoléculaires. Cependant, dans l'ensemble, les solutions de nanoparticules et physiologiques induisent un gonflement de l'échantillon qui entraîne une séparation des chaînes polymères et donc un affaiblissement de la membrane résultant, pour une même déformation, en une diminution de la force nécessaire.

La littérature rapporte de nombreuses recherches sur la cristallisation sous contraintes uniaxiales des élastomères. Dans le cas présent, les contraintes cycliques sont triaxiales et rares sont les études qui ont été menées sur ce sujet. Cette cristallisation a été mise en évidence avec le modèle de gant en latex en l'absence de nanoparticules. En effet, le taux de cristallisation du matériau peut augmenter de 4 à 6 % après 620 sollicitations mécaniques. Ce changement au sein de la structure de l'élastomère conduit à sa rigidification et donc à sa fragilisation. Des tests sont en cours pour valider ces résultats et connaître l'effet de plusieurs autres paramètres, par exemple la vitesse, la fréquence et l'amplitude des déformations. De plus, la présence de nanoparticules dans l'échantillon (lors des tests de pénétration) pourrait induire des sites de nucléation précurseurs du développement de sections cristallines.

L'application de sollicitations mécaniques conduit inévitablement à l'abrasion progressive de la surface externe de l'échantillon en contact avec la sonde de déformation. La difficulté d'analyse des clichés MEB n'a pas permis de quantifier ces modifications de surface pour tous les

matériaux. Cependant, le nitrile 1 a été affecté par les sollicitations mécaniques. Après 620 sollicitations, la distribution de la taille des pores sur la surface externe était centrée sur 3  $\mu\text{m}$  alors qu'elle était centrée sur 2  $\mu\text{m}$  pour des échantillons neufs. En ce qui concerne la face interne en contact avec la peau, une étude purement qualitative a montré une disparition totale des imperfections de surface pouvant provenir également d'une forte abrasion (due au mouvement de la main lors de l'utilisation réelle du gant de protection) ayant conduit à une diminution possible de l'épaisseur de la membrane.

L'ensemble de ces tests ont été réalisés à la fréquence d'une sollicitation toutes les dix secondes, une amplitude de 30 mm et une vitesse de déformation de 500 mm/min. Il serait pertinent de mesurer l'effet de ces paramètres sur le comportement mécanique des matériaux de gants.

Pour conclure cette section, il faut signaler que toutes les manipulations ont été réalisées avec des gants neufs. Or, des résultats préliminaires d'allongement (non présentés) ont mis en avant, l'effet considérable du vieillissement des gants. Des allongements beaucoup plus importants ont été mesurés avec des gants provenant de boîtes ayant été ouvertes depuis plusieurs mois. Si le vieillissement a cet effet sur le gonflement, il pourrait être aussi responsable d'une perte d'intégrité mécanique. La fréquence de renouvellement des boîtes de gants sur les lieux de travail peut jouer un rôle considérable dans leur efficacité contre les produits chimiques et, par conséquent, contre les nanoparticules.

#### **4.4 Poursuite et ouverture vers d'autres types de recherches**

Ce projet a permis d'évaluer l'efficacité de quelques modèles de gants de protection contre plusieurs solutions de nanoparticules. Il a été établi que des phénomènes mécaniques et physico-chimiques peuvent faciliter la pénétration et le passage des nanoparticules. Cependant, pour compléter les résultats obtenus, une étude devrait être entreprise pour comprendre les interactions directes entre les chaînes polymères et les nanoparticules sur le plan microstructural. Cela permettrait d'affiner les connaissances acquises dans ce projet et d'apporter des pistes de solution en vue d'une amélioration des matériaux de gants voire de la conception de nouveaux matériaux efficaces contre les nanoparticules.

Plusieurs paramètres devraient être pris en compte dans ce genre d'étude, car ils pourraient avoir des effets sur le passage des nanoparticules à travers des membranes élastomères. Dans de nombreuses activités professionnelles qui comportent des manipulations de nanoparticules, la température environnementale de travail peut être supérieure à une température de laboratoire ( $> 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Selon le type de gants utilisés, la température peut avoir des conséquences néfastes sur l'intégrité structurelle des matériaux.

Il a aussi été montré que les nanoparticules sont stables dans la solution physiologique pendant une durée inférieure à une semaine. La solution physiologique, lors des tests de pénétration, était maintenue à la température ambiante. Cependant, la température mesurée à l'intérieur d'un gant lors de son utilisation, et donc celle de la sueur, est beaucoup plus élevée. Elle peut possiblement influencer l'agrégation et l'agglomération des nanoparticules. Un complément d'étude devrait permettre de répondre à cette hypothèse.

La conception du banc d'essai s'avère également très utile pour mesurer l'efficacité des vêtements de protection chimique (VPC) contre les nanoparticules. Les premiers résultats ont été obtenus par Ben Salah et coll. (2016) sur différents matériaux de VPC, de type 5, contre des aérosols nanométriques et submicroniques (aérosols de chlorure de sodium polydispersés) [79]. Cette efficacité, rapportée à leurs propriétés intrinsèques, démontre l'importance du choix du vêtement pour se protéger contre de tels agents chimiques. La poursuite de ces travaux pourrait amener à établir quels sont les paramètres intrinsèques des nanoparticules aérolisées (taille, forme, charge, fonctionnalisation, etc.) qui jouent un rôle majeur dans leur passage à travers les VPC. Cette étude fait appel à de nouvelles techniques d'échantillonnage adaptées à la mesure de la concentration des aérosols comme le spectromètre de mesure de la taille des particules de mobilité (SMPS pour le sigle anglais de Scanning Mobility Particle Sizer Spectrometer) ou le spectromètre de mesure de la taille des particules à mobilité rapide (FMPS pour le sigle anglais de Fast Mobility Particle Sizer Spectrometer) ou encore à l'aide d'un compteur de particules ultrafines (CPU) comme le p-Track.

De façon plus générale, ce montage expérimental pourrait être utilisé pour évaluer tous les types de matériaux entrant dans la fabrication de vêtements ou d'équipements de protection (incluant les masques de protection respiratoire réutilisables ou non) contre les nanoparticules. Seul un ajustement des techniques de détection et de caractérisation devra être pensé en fonction du type de nanoparticules étudié.



## 5. CONCLUSIONS, PERSPECTIVES ET RECOMMANDATIONS

L'objectif principal de cette étude est de mesurer l'efficacité des gants de protection contre les nanoparticules en solution dans des conditions simulant leur utilisation en milieu de travail. Trois objectifs spécifiques ont été déterminés : 1) mettre en place une méthodologie de détection, 2) acquérir des connaissances sur les mécanismes et la cinétique de pénétration, 3) obtenir suffisamment de données quantitatives à des fins de recommandations.

La méthodologie de détection comprenait un dispositif expérimental conçu pour reproduire au mieux les conditions qui influencent l'état des gants de protection lors de leur utilisation. Il s'agissait de soumettre l'échantillon de gant à des contraintes mécaniques cycliques simulant les mouvements de la main (ouverture et fermeture). En parallèle, cet échantillon était aussi en contact avec une solution physiologique reproduisant la sueur humaine. Des techniques de pointe (ICP-MS, ICP-OES) ont permis de détecter et de caractériser les nanoparticules ayant traversé la membrane élastomère. Particularité essentielle de cette étude, un protocole permettant d'évaluer les pertes par adsorption durant toutes les phases de l'échantillonnage a été mis au point. Il a permis de réajuster les valeurs obtenues par les techniques de détection nommées ci-dessus.

Cinq modèles de gants conçus avec les trois matériaux (nitrile, latex, néoprène) les plus utilisés dans la confection de gants de protection non réutilisables avaient été sélectionnés. Ils ont été soumis à des déformations mécaniques pendant un maximum de trois heures en présence de nanoparticules en solution. Les cinq types de nanoparticules choisis étaient en solution aqueuse : d'or (5 et 50 nm), d'argent, de dioxyde de silice et de nanocellulose cristalline.

Les résultats de pénétration ont permis de constater de nombreuses différences entre les modèles de gants de protection, mais aussi pour un même modèle. Les gants du modèle nitrile 2, ceux en latex et ceux en néoprène semblent tout à fait indiqués pour la manipulation de nanoparticules en suspension aqueuse. Par contre, de sérieuses réserves doivent être exprimées quant à l'efficacité des modèles nitrile 1 et nitrile 3 contre les nanoparticules d'or et d'argent. Des concentrations significatives laissent croire à l'apparition de microfissures dans la structure polymérique des échantillons. Bien que des analyses complémentaires doivent être faites, il semblerait que le processus de fabrication des gants nitrile 1 et nitrile 3, sur le plan de la composition chimique, ne soit pas uniforme ce qui peut conduire, selon le lot utilisé, à une exposition plus ou moins importante.

En parallèle, des tests de pénétration, de nombreuses expériences complémentaires ont été réalisées et ont permis de mieux comprendre les mécanismes et la cinétique de transport des nanoparticules à travers une membrane élastomère. Cependant, les résultats obtenus ne renseignent que sur le comportement des échantillons à l'échelle macroscopique. Il serait intéressant de poursuivre ces investigations à l'échelle des chaînes polymères pour mieux examiner leurs interactions avec les nanoparticules.

D'un point de vue mécanique, des indicateurs comme l'énergie de déformation, la modification de la surface ou la cristallisation sous contrainte montrent bien un affaiblissement de la structure polymérique dû aux sollicitations mécaniques cycliques. Par contre, la présence de solutions permet dans certains cas de minimiser ces différents effets et, en particulier, de diminuer l'énergie de déformation. Des travaux sont encore nécessaires pour valider ces comportements

qui sont très peu référencés dans la littérature lorsqu'il s'agit d'appliquer des déformations triaxiales.

La mise en contact d'échantillons de gant avec une solution a conduit à son gonflement. La solution se diffusait progressivement pour atteindre un plateau à la fin du processus. Les chaînes macromoléculaires se séparaient, se détendaient et affaiblissaient ainsi la structure du matériau affectant considérablement ses propriétés mécaniques. Cette étude a mis en évidence le rôle essentiel que peut jouer la sueur (solution physiologique) dans la perte d'intégrité de la membrane. À notre connaissance, aucune étude n'a été menée ni sur le gonflement en solution saline des élastomères ni sur les conséquences sur les propriétés mécaniques qui en découlent.

Considérant l'ensemble des résultats, des recommandations peuvent être formulées quant à l'utilisation des modèles de gants testés, lors de la manipulation de nanoparticules en solution aqueuse (Tableau 19).

**Tableau 19 – Efficacité des cinq modèles de gants de protection contre les cinq types de nanoparticules en solution aqueuse (N/D : non disponible).**

	nAu-5	nAu-50	nAg	nSiO <sub>2</sub>	NCC
<b>Nitrile 1</b>	<b>À rejeter</b>	Satisfaisant	<b>Médiocre</b>	N/D	N/D
<b>Nitrile 2</b>	Satisfaisante	Satisfaisante	Satisfaisante	N/D	N/D
<b>Nitrile 3</b>	<b>Médiocre</b>	<b>Médiocre</b>	Satisfaisante	N/D	N/D
<b>Latex</b>	Satisfaisante	Satisfaisante	Satisfaisante	N/D	N/D
<b>Néoprène</b>	Satisfaisante	Satisfaisante	Satisfaisante	N/D	N/D

Au vu des résultats, il semble que le latex et le néoprène soient des matériaux à privilégier dans la conception de gants de protection contre les nanoparticules. Il est aussi possible de choisir l'épaisseur des gants, mais cette option conduit inévitablement à une perte de la dextérité et du confort lors de manipulations en milieu de travail. À ces recommandations, il faut rajouter celles de l'IRSST en matière de protection cutanée contre les nanoparticules et en particulier en ce qui concerne les gants de protection. Ces recommandations se retrouvent dans le rapport R-840 «Nanomatériaux - Guide de bonnes pratiques favorisant la gestion des risques en milieu de travail» [55]. Il stipule que le choix des gants de protection doit avant tout tenir compte de leur perméabilité face au liquide porteur des nanoparticules. Il est recommandé d'enfiler deux paires de gants en cas de manipulations de longue durée. Il est aussi possible d'envisager le remplacement des gants de protection régulièrement.

Ces conclusions ne doivent pas faire oublier que les résultats présentés ne sont pas entièrement reproductibles (à l'exception du modèle nitrile 1 en contact avec des nAu-5). Il faut aussi ajouter que la durée des tests de pénétration a été fixée à 3 heures. Cette période assez longue pour le port de gants jetables permet de conférer à ces modèles un facteur de protection quand même significatif pour de courtes durées d'utilisation.



Les résultats obtenus, ainsi que les recommandations émises sur les modèles de gants à privilégier lors de la manipulation de nanoparticules en solution aqueuse, permettent d'entrevoir la perspective de travaux futurs. Comme mentionné au cours de la discussion et de la conclusion, de nombreuses questions restent encore en suspens. Il faudrait approfondir, par exemple :

- 1) l'effet de la fréquence des sollicitations mécaniques sur l'intégrité de la membrane élastomère, mais aussi l'effet du liquide porteur des nanoparticules. Les résultats présentés dans ce rapport n'ont été produits qu'avec des suspensions aqueuses de nanoparticules. L'emploi de solvants organiques plus agressifs pourrait modifier considérablement l'efficacité des gants ;
- 2) l'effet de la température de l'environnement de travail et de la solution physiologique pour connaître respectivement son impact sur les propriétés mécaniques des matériaux de gants et sur le comportement des nanoparticules ;
- 3) l'impact des solutions physiologiques sur les propriétés mécaniques des élastomères dans le cadre d'application de sollicitations mécaniques triaxiales ;
- 4) les connaissances sur les interactions entre nanoparticules et chaînes polymères, à l'aide de techniques comme la microscopie à force atomique ou la microscopie électronique à balayage – haute résolution.

Ces quelques points ne sont pas exhaustifs et montrent bien la nécessité de poursuivre les investigations dans ce domaine de recherche. À l'heure où les nanotechnologies envahissent notre quotidien, il est primordial de bien comprendre leurs interactions avec notre environnement et nous-mêmes. Dans l'attente d'études épidémiologiques encore inexistantes, il faut se donner les moyens de se prémunir contre les effets potentiels sur la santé, en particulier pour les travailleurs en contact direct avec ces objets. Il est indispensable de leur proposer des solutions de protection efficaces.



## BIBLIOGRAPHIE

1. Ghasemi, I., et al., *Nanotechnology Markets in Global Competition: A Review*. International Letters of Social and Humanistic Sciences, 2015. **57**: p. 74-84.
2. Naidoo, L. and E. Kistnasamy, *A Desktop Evaluation of the Potential Impact of Nanotechnology Applications in the Field of Environmental Health in a Developing Country*. American Journal of Public Health Research, 2015. **3**(5): p. 182-186.
3. Roco, M.C., C.A. Mirkin, and M.C. Hersam, *Nanotechnology Research Directions for Societal Needs in 2020 - Retrospective and Outlook*, S.P. Reports, Editor. 2010, WTEC Study on Nanotechnology Research Directions: Berlin and Boston. p. 610.
4. NanoQuébec, *Bilan des réalisations majeures 2001-2010*. 2010, NanoQuébec.
5. Ostiguy, C., et al., *Guide de bonnes pratiques favorisant la gestion des risques reliés aux nanoparticules de synthèse*. 2008, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et sécurité du travail : Montréal. p. 73.
6. Ellenbecker, M.J. and C.S.-J. Tsai, *Future Directions in Engineered Nanoparticle Health and Safety*, in *Exposure Assessment and Safety Considerations for Working with Engineered Nanoparticles*. 2015, John Wiley & Sons, Inc. p. 269-284.
7. Peixe, T., et al., *Nanotoxicology and Exposure in the Occupational Setting*. Occupational Diseases and Environmental Medicine, 2015. **3**: p. 35-48.
8. Fatisson J., H.S., Nadeau S., Ateme-Nguema B., Viau C., Camus M., Cloutier Y. *Towards an integrated and adaptive risk assessment tool for engineered nanoparticles*. in *3rd International Conference on Nanotechnology: Fundamentals and Applications*. 2012. Montreal.
9. Fatisson, J., et al., *Nanoparticules synthétiques - Gestion adaptative des risques à la santé et à la sécurité des travailleurs*. 2013, IRSST.
10. Zhao, P., N. Li, and D. Astruc, *State of the art in gold nanoparticle synthesis*. Coordination Chemistry Reviews, 2013. **257**(3-4): p. 638-665.
11. Balasubramanian, S.K., et al., *Characterization, purification, and stability of gold nanoparticles*. Biomaterials, 2010. **31**(34): p. 9023-9030.
12. Tiwari, P., et al., *Functionalized Gold Nanoparticles and Their Biomedical Applications*. Nanomaterials, 2011. **1**(1): p. 31-63.
13. Dykman, L. and N. Khlebtsov, *Gold nanoparticles in biomedical applications: recent advances and perspectives*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(6): p. 2256-2282.
14. Goodman, C.M., et al., *Toxicity of Gold Nanoparticles Functionalized with Cationic and Anionic Side Chains*. Bioconjugate Chemistry, 2004. **15**(4): p. 897-900.
15. Alkilany, A. and C. Murphy, *Toxicity and cellular uptake of gold nanoparticles: what we have learned so far?* Journal of Nanoparticle Research, 2010. **12**(7): p. 2313-2333.
16. Das, S., et al., *Comparative analysis of stability and toxicity profile of three differently capped gold nanoparticles for biomedical usage*. BioMetals, 2012. **25**(5): p. 1009-1022.

17. Zakhidov, S.T., et al., *Effect of gold nanoparticles on mouse spermatogenesis*. Biology Bulletin, 2012. **39**(3): p. 229-236.
18. Wiwanitkit, V., A. Sereemasapun, and R. Rojanathanes, *Effect of gold nanoparticles on spermatozoa: the first world report*. Fertility and Sterility, 2009. **91**(1): p. e7-e8.
19. Fede, C., et al., *Evaluation of gold nanoparticles toxicity towards human endothelial cells under static and flow conditions*. Microvascular Research, 2015. **97**: p. 147-155.
20. Davidović, S., et al., *Impregnation of cotton fabric with silver nanoparticles synthesized by dextran isolated from bacterial species *Leuconostoc mesenteroides* T3*. Carbohydrate Polymers, 2015. **131**: p. 331-336.
21. Benn, T., et al., *The release of nanosilver from consumer products used in the home*. J Environ Qual, 2010. **39** : p. 1875 - 1882.
22. Benn, T. and P. Westerhoff, *Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics*. Environ Sci Technol, 2008. **42** : p. 4133 - 4139.
23. Voelker, D., et al., *Approach on environmental risk assessment of nanosilver released from textiles*. Environmental Research, 2015. **140**: p. 661-672.
24. de Lima, R., A.B. Seabra, and N. Durán, *Silver nanoparticles: a brief review of cytotoxicity and genotoxicity of chemically and biogenically synthesized nanoparticles*. Journal of applied toxicology : JAT, 2012. **32**(11): p. 867-879.
25. Mathias, F.T., et al., *Daily exposure to silver nanoparticles during prepubertal development decreases adult sperm and reproductive parameters*. Nanotoxicology, 2015. **9**(1): p. 64-70.
26. Al-Kattan, A., et al., *Characterization of materials released into water from paint containing nano-SiO<sub>2</sub>*. Chemosphere, 2015. **119**: p. 1314-1321.
27. Chaudhry, Q., et al., *Applications and implications of nanotechnologies for the food sector*. Food Additives & Contaminants: Part A, 2008. **25**(3): p. 241-258.
28. Yun, J.W., et al., *Comparative toxicity of silicon dioxide, silver and iron oxide nanoparticles after repeated oral administration to rats*. Journal of Applied Toxicology, 2015. **35**(6): p. 681-693.
29. Tarantini, A., et al., *Toxicity, genotoxicity and proinflammatory effects of amorphous nanosilica in the human intestinal Caco-2 cell line*. Toxicology in Vitro, 2015. **29**(2): p. 398-407.
30. Honorato, C., et al., *Transparent nanocellulose-pigment composite films*. Journal of Materials Science, 2015. **50**(22): p. 7343-7352.
31. Youssef, B., et al., *PREPARATION AND PROPERTIES OF BIONANOCOMPOSITE FILMS REINFORCED WITH NANOCELLULOSE ISOLATED FROM MOROCCAN ALFA FIBRES*. Autex Research Journal, 2015. **15**(3): p. 164-172.
32. Lin, N. and A. Dufresne, *Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect*. European Polymer Journal, 2014. **59**: p. 302-325.

33. Kovacs, T., et al., *An ecotoxicological characterization of nanocrystalline cellulose (NCC)*. *Nanotoxicology*, 2010. **4**(3): p. 255-270.
34. Ni, H., et al., *Cellulose nanowhiskers: Preparation, characterization and cytotoxicity evaluation*. *Bio-Medical Materials and Engineering*, 2012. **22**(1-3): p. 121-127.
35. DONG, S., et al., *CYTOTOXICITY AND CELLULAR UPTAKE OF CELLULOSE NANOCRYSTALS*. *Nano LIFE*, 2012. **02**(03): p. 1241006.
36. Larese Filon, F., et al., *Nanoparticles skin absorption: New aspects for a safety profile evaluation*. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2015. **72**(2): p. 310-322.
37. Wang, L.-p. and J.-y. Wang, *Skin penetration of inorganic and metallic nanoparticles*. *Journal of Shanghai Jiaotong University (Science)*, 2014. **19**(6): p. 691-697.
38. Hirai, T., et al., *Potential Hazards of Skin Exposure to Nanoparticles*, in *Biological Effects of Fibrous and Particulate Substances*, T. Otsuki, Y. Yoshioka, and A. Holian, Editors. 2016, Springer Japan. p. 123-135.
39. Sonavane, G., et al., *In vitro permeation of gold nanoparticles through rat skin and rat intestine: Effect of particle size*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2008. **65**(1): p. 1-10.
40. Labouta, H.I., et al., *Mechanism and determinants of nanoparticle penetration through human skin*. *Nanoscale*, 2011. **3**(12): p. 4989-4999.
41. Rouse, J.G., et al., *Effects of mechanical flexion on the penetration of fullerene amino acid-derivatized peptide nanoparticles through skin*. *Nano Letters*, 2007. **7**(1): p. 155-160.
42. Ryman-Rasmussen, J.P., J.E. Riviere, and N.A. Monteiro-Riviere, *Penetration of intact skin by quantum dots with diverse physicochemical properties*. *Toxicol. Sci.*, 2006. **91**(1): p. 159-165.
43. Zhu, Y., et al., *Penetration of silver nanoparticles into porcine skin ex vivo using fluorescence lifetime imaging microscopy, Raman microscopy, and surface-enhanced Raman scattering microscopy*. *Journal of Biomedical Optics* 2014. **20**(5): p. 1-8.
44. Vogt, A., et al., *Interaction of dermatologically relevant nanoparticles with skin cells and skin*. *Beilstein J. Nanotechnology*, 2014. **5**: p. 2363-2373.
45. Gulson, B., et al., *Small Amounts of Zinc from Zinc Oxide Particles in Sunscreens Applied Outdoors Are Absorbed through Human Skin*. *Toxicological Sciences*, 2010. **118**(1): p. 140-149.
46. Ahn, K. and M.J. Ellenbecker, *Dermal and respiratory protection in handling nanomaterials at the center for high-rate nanomanufacturing (CHN)*, in *AIHce Conference*. 2006 : Chicago, IL.
47. Vinches, L., P. Dolez, and T. Vu-Khanh, *Study on the penetration of TiO<sub>2</sub> nanoparticles through nitrile and butyl protective gloves*, in *International Conference on Nanotechnology : Fundamentals and Applications*. 2011: Ottawa.

48. Vinches, L., et al., *Physical phenomena facilitating the penetration of solutions of TiO<sub>2</sub> nanoparticles through protective gloves*. International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology, 2013. **1**(2): p. 1-16.
49. Golanski, L., A. Guiot, and F. Tardif. *Are conventional protective devices such as fibrous filter media, respirator cartridges, protective clothing and gloves also efficient for nanoaerosols ?* 2008; Available from: [http://www.nanosafe.org/home/liblocal/docs/Dissemination%20report/DR1\\_s.pdf](http://www.nanosafe.org/home/liblocal/docs/Dissemination%20report/DR1_s.pdf).
50. Golanski, L., et al., *Experimental evaluation of personal protection devices against graphite nanoaerosols: fibrous filter media, masks, protective clothing, and gloves*. Human and Experimental Toxicology, 2009. **28**(6-7): p. 353-359.
51. Golanski, L., A. Guiot, and F. Tardif, *Experimental evaluation of individual protection devices against different types of nanoaerosols: graphite, TiO<sub>2</sub> and Pt*. Journal of Physics: Conference Series, 2009. **170**.
52. Park, J., et al., *Efficiency of protective dermal equipment against silver nanoparticles with water aerosol*. Journal of Nanoparticle Research, 2011. **13**(7): p. 3043-3049.
53. Vinches, L., et al., *Experimental evaluation of the penetration of TiO<sub>2</sub> nanoparticles through protective clothing and gloves under conditions simulating occupational use*. Nanoscience Methods, 2013: p. 1-15.
54. Vinches, L., *Évaluation expérimentale de l'efficacité des gants de protection contre les nanoparticules de dioxyde de titane dans des conditions de travail*, in *Génie mécanique*. 2013, École de technologie supérieure : Montréal. p. 177.
55. Ostiguy, C., et al., *Nanomatériaux - Guide de bonnes pratiques favorisant la gestion des risques en milieu de travail*. 2014, IRSST.
56. Dolez, P., et al., *Development of a test method for protective gloves against nanoparticles in conditions simulating occupational use*. Journal of Physics: Conference Series, 2011. **304**(1): p. 012066.
57. Dolez, P., et al., *Développement d'une méthode de mesure de la pénétration des nanoparticules à travers les matériaux de gants de protection dans des conditions simulant l'utilisation en milieu de travail*, R-734. 2012, Institut de recherche Robert-Sauvé en Santé et Sécurité du Travail : Montréal, 127 p. p. 127.
58. Vinches, L., et al., *Experimental evaluation of the resistance of nitrile rubber protective gloves against TiO<sub>2</sub> nanoparticles in water under conditions simulating occupational use*. Journal of Physics: Conference Series, 2013. **429**(1): p. 012056.
59. Purvis, A.J. and N.T. Cable, *The effects of phase control materials on hand skin temperature with gloves of soccer goalkeepers*. Ergonomics, 2000. **43**(10): p. 1480-1488.
60. Sullivan, P.J. and I.B. Mekjavic, *TEMPERATURE AND HUMIDITY WITHIN THE CLOTHING MICROENVIRONMENT*. Aviation Space and Environmental Medicine, 1992. **63**(3): p. 186-192.
61. Schmid-Wendtner, M.H. and H.C. Korting, *The pH of the Skin Surface and Its Impact on the Barrier Function*. Skin Pharmacology and Physiology, 2006. **19**(6): p. 296-302.

62. Scheffer, A., et al., *ICP-MS as a new tool for the determination of gold nanoparticles in bioanalytical applications*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008. **390**(1): p. 249-252.
63. Degueldre, C., P.Y. Favarger, and S. Wold, *Gold colloid analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry in a single particle mode*. Analytica Chimica Acta, 2006. **555**(2): p. 263-268.
64. ASTM, *Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers - Tension*. 2013. p. 1-14.
65. Perron, G., J.E. Desnoyers, and J. Lara, *Résistance des vêtements de protection aux mélanges de solvants industriels - Développement d'un outil de sélection, R-305*. 2002 : Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail.
66. Antonini, G. and E. Brunier, *L'interaction de pénétration/gonflement pour l'étude de la diffusion des liquides dans les élastomères*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1984. **27**(7): p. 1099-1108.
67. Vinches, L., et al., *Swelling of Protective Gloves in Commercial TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Colloidal Solutions*. International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology, 2012. **1**(1): p. 45-51.
68. Vinches, L., et al., *Swelling of Elastomers in Solutions of Nanoparticles*. ISRN Polymer Science, 2012. **2012** : p. 8.
69. Ronkart, S., et al., *Phénomène de la transition vitreuse appliquée aux glucides alimentaires amorphes à l'état de poudre*. Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement, 2009. **13** (1) : p. 177-186.
70. Marchal, J., *Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contrainte : effet sur les chaînes amorphes*. 2006, Paris XI Orsay : Paris. p. 236.
71. E.C.F., *Reference test method for release of nickel from product intended to come in direct and prolonged contact with the skin: BS EN 1811:1998+A1:2008*. 1998: Brussels CEN.
72. Harrabi, L., et al., *Evaluation of the flexibility of protective gloves*. International Journal of Occupational Safety and Ergonomics, 2008. **14**(1): p. 61-68.
73. Furuta, I., S.-I. Kimura, and M. Iwama, *Physical Constants of Rubbery Polymers*, in *Polymer Handbook*, J. Brandrup, et al., Editors. 2005, John Wiley & Sons. p. V/1-V/7.
74. Vinches, L., et al., *Swelling of Elastomers in Solutions of Nanoparticles*. International Scholarly Research Network - Polymer Science, 2012. **2012**: p. 8.
75. Seehra, M.S., M. Yalamanchi, and V. Singh, *Structural characteristics and swelling mechanism of two commercial nitrile-butadiene elastomers in various fluids*. Polymer Testing, 2012. **31**(4): p. 564-571.
76. Comyn, J., *Introduction to polymer permeability and the mathematics of diffusion*, in *Polymer permeability*. 1995, Chapman & Hall : Londres. p. 1-11.

77. Dolez, P., Soulati, K., Gauvin, C., Lara, J., Vu-Khanh, T., *Document d'information pour la sélection des gants de protection contre les risques mécaniques*. 2010, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) : Montréal.
78. Bueche, F., *Molecular basis for the mullins effect*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1960. **4**(10): p. 107-114.
79. Ben Salah, M., S. Hallé, and L. Tuduri, *Efficiency of five chemical protective clothing materials against nano and submicron aerosols when submitted to mechanical deformations*. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2016: p. 1-27.